



# ACIDIMETRÍAS Y ALCALIMETRÍAS EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

(ARTÍCULO BIBLIOGRÁFICO)

POR EL

DR. FRANCISCO SIERRA JIMÉNEZ

*Catedrático de la Facultad de Ciencias*

Algunas de las innovaciones más importantes de los últimos tiempos en el capítulo analítico de las volumetrías, comprenden sin duda alguna las acidimetrías y alcalimetrías en disolventes no acuosos, que constituyen una consecuencia práctica de las nuevas teorías sobre los ácidos y las bases.

Como en cualquier progreso científico, siempre se pueden encontrar en la bibliografía trabajos no fundamentados aun teóricamente que constituyen la vanguardia de los que en gran número nacen muy posteriormente al conocerse las causas íntimas de los procesos en que se fundan. Por eso, el empleo de disolventes no acuosos en las volumetrías de saturación tuvo ya antecedentes antes de ahora. Y así, ya FOLÍN y FLANDERS (1), por ejemplo, valoraron en 1912 un gran número de ácidos en disolventes tales como benceno, tolueno, cloroformo, y tetracloruro de carbono, utilizando etóxido de sodio, y aminóxido de sodio como bases, y la fenoltaleína como indicador. Hicieron observar que los ácidos débiles no pueden valorarse en el agua, pero sí con excelentes resultados en aquellos disolventes orgánicos. Incluso el  $\text{SH}_2$  fué determinado en aquellas condiciones.

(1) FOLÍN y FLANDERS, *J. Am. Chem. Soc.* 34, 774 (1912).



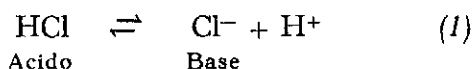
Pero los verdaderos fundamentos de esta técnica, sólo modernamente han sido conocidos al desarrollarse las nuevas teorías sobre los ácidos y las bases; principalmente, las teorías de BRONSTED-LOWRY, y la de LEWIS.

No nos proponemos en este artículo disertar sobre ellas, ya que solamente desarrollaremos algunos puntos cuyo repaso es indispensable desde el punto de vista analítico; tales, como los conceptos de fuerza de un ácido, y potencial de acidez. Quien desee una visión de conjunto, puede consultar, entre otros, el trabajo bibliográfico aparecido en 1946 en estos mismos *Anales* (2) del que es autor el DR. IRANZO, y también otro muy reciente del DR. BATUECAS (3) publicado en el Boletín de la Universidad de Santiago de Compostela.

### FUERZA DE LOS ACIDOS

Como es sabido, un ácido es, según la teoría de BRONSTED-LOWRY (4), un cuerpo que, independientemente del disolvente en que se encuentre es capaz de liberar protones; y una base un cuerpo capaz de fijarlos.

Así la ionización del ácido clorhídrico puede pues, formularse:



En fase gaseosa, y sin disolvente alguno, hay ya un cierto porcentaje de disociación según la ecuación anterior. Sin embargo, la constante de acidez absoluta:

$$K_{\text{HCl}} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCl}]} \quad (a)$$

del par conjugado ácido-base ( $\text{HCl}-\text{Cl}^-$ ) es muy débil para que pueda tomarse en consideración; y no sólo en el caso del HCl, sino en todos

(2) V. IRANZO, *Anales de la Universidad de Murcia*, Tercer trimestre de 1945-46, p. 751.

(3) T. BATUECAS, *Boletín de la Universidad de Santiago de Compostela*, Números 51-52, Enero-Diciembre 1948.

(4) J. N. BRONSTED, *Chem. Rev.*, 5, 231, (1923); *Phys. Chem.*, 30, (1926), 777; *Ber.*, 61 (1928), 2049; *Chem. Rev.*, 5, 232, (1928).

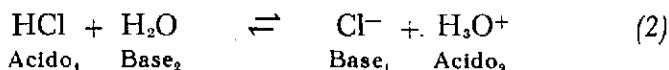
LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 123, 822, (1913).



los casos. Para que esa ionización sea apreciable se necesita que exista en presencia del ácido una base capaz de fijar los protones pues ellos no pueden tener existencia libre.

### Disolventes protolíticos

Esta base puede ser el propio disolvente, por ejemplo el agua, o el alcohol, los que por esta captación de protones se denominan protolíticos:



Esta reacción constituye un equilibrio entre los dos pares conjugados  $\text{HCl}-\text{Cl}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}$ , lo que nos conduce al concepto de acidez relativa. Por otra parte, decir que el  $\text{HCl}$  es un ácido muy fuerte equivale a manifestar que su conjugado el ion  $\text{Cl}^-$  es una base muy débil; y la reacción anterior tendrá lugar prácticamente hacia la derecha porque la base  $\text{Cl}^-$  es más débil que la  $\text{H}_2\text{O}$ . Podríamos considerar el anterior desplazamiento como una verdadera neutralización entre el ácido y el disolvente; que cuando aquel es muy fuerte, es prácticamente completa.

Según es sabido, la acidez del  $\text{HCl}$  por relación al  $\text{H}_3\text{O}^+$  (*acidez relativa*) vendrá expresada según costumbre por el valor de la constante  $K_{\text{HCl}/\text{H}_3\text{O}^+}$  que se deduce de la ecuación (2):

$$K_{\text{HCl}/\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}]}$$

y teniendo en cuenta la ecuación (a), y que  $K_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$  re-

sultará:

$$\begin{aligned} K_{\text{HCl}/\text{H}_3\text{O}^+} &= \frac{[\text{Cl}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}][\text{H}_2\text{O}]} = \\ &= \frac{[\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCl}]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} \end{aligned}$$



Si el ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$  se toma siempre como ácido de referencia, podemos poner en general:

$$K_{\text{Acido}_1} = \frac{[\text{Base}_1][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acido}_1][\text{H}_2\text{O}]}$$

o bien

$$K_{\text{Acido}_1} = \frac{[\text{Base}_1][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acido}_1]}$$

se utiliza muy corrientemente en lugar de  $K_{\text{Acido}_1}$ , el  $\text{p}K_{\text{Acido}_1}$ . Como siempre  $\text{p}K = -\log K$

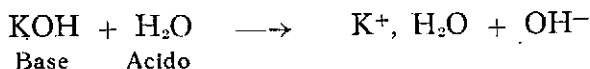
Por otra parte, como todo el mundo sabe,  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ; por lo que de estas dos últimas expresiones y de la que nos da el valor de  $K_{\text{Acido}_1}$ , se deduce:

$$\text{pH} = \text{p}K + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acido}]} ; \quad (b)$$

La constante  $K$  de *acidez relativa*, o el  $\text{p}K$ , mide la fuerza de un ácido; y esto nos permite formar una escala con ellos. Sin embargo, los ácidos denominados muy fuertes (más fuertes que el  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) no pueden manifestar su verdadero  $\text{p}K$  en disolventes acuosos porque al reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}$  aparece en su lugar el ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por una reacción del tipo de la (2) sin el signo de doble equilibrio.

Así resulta, que, aunque la fuerza de los ácidos  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ , es distinta, y decrece en el orden que mostramos, quedan a un mismo nivel por la acción reguladora antes indicada. Esto limita la escala de acidez en el disolvente agua por el lado ácido. El primer término de la escala ha de ser forzosamente el ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{p}K = -7,74$ ).

De un modo análogo una base más fuerte que el  $\text{H}_2\text{O}$ , como el hidróxido potásico, disuelto en ella determina la siguiente reacción, que prueba el carácter *protogénico* del disolvente (donador de protones):



No es posible, por tanto, que en medio acuoso exista una base más fuerte que la  $\text{OH}^-$  ( $\text{pK} = 15,7$ ). O, en todo caso, que la  $\text{O}^{--}$  (en determinadas condiciones) que se forma según el proceso:  $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^{--} + \text{H}^+$  ( $\text{pK} = 24$ ). Estos valores limitan la escala de acidez del disolvente agua por el lado alcalino.

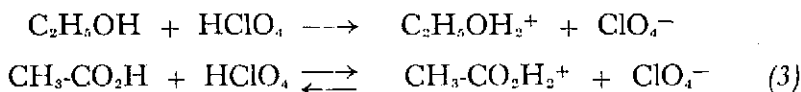
Por consiguiente, en el disolvente más conocido la escala de acidez está comprendida entre los límites  $-1,74$  y  $+24$ . Un ácido será tanto más fuerte cuanto menor sea su  $\text{pK}$  (o mayor su constante  $K_{\text{Acido}}$ ); una base será tanto más fuerte cuanto mayor sea su  $\text{pK}$  (o menor su constante  $K_{\text{Acido}}$ ).

Un ácido se comportará como tal, en mayor o menor escala, respecto a todo término que le siga en la ordenación; y el mismo ácido no será tal, sino una base, respecto a cualquier término de la escala que le anteceda. Esto pone de manifiesto la cualidad general anfótera de todos los ácidos de la escala, a excepción del primero y del último.

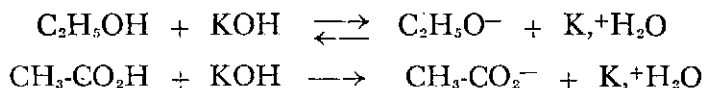
Si tenemos ahora en cuenta que el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el  $\text{H}^+$  solvatado por el disolvente agua, y que en otro disolvente protónico se formaría el  $\text{H}^+$  solvatado por el que se usara, la ecuación que da la constante de acidez relativa puede ponerse bajo la forma más general:

$$K_A = \frac{[\text{Base}] [\text{H}^+ \text{ solvatado}]}{[\text{Acido}]}$$

Con los disolvente alcohol etílico, y ácido acético, se tienen los siguientes equilibrios con un ácido fuerte como el  $\text{HClO}_4$ :



y los equilibrios ácido-base que siguen con una base fuerte como el hidróxido potásico:



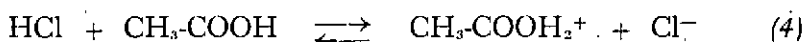
siendo más protofilico el alcohol, y más protogénico el acético.

Pero los iones  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ , y  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}_2^+$ , y más aún el segundo que el primero, son más fuertes que el  $\text{H}_3\text{O}^+$ , lo que amplía el límite



superior de la escala de acidez en estos disolventes. Como por otra parte los  $pK$  del  $C_2H_5O^-$  y del  $OH^-$  son, sobre poco más o menos iguales, resulta que el límite inferior (extremo alcalino) de la escala de acidez en el alcohol es igual que en agua. De esto se deduce en conjunto que la escala completa será mayor en aquél que en ésta. No ocurre lo mismo en el disolvente acético, pues el límite inferior mucho menos prolongado que con los anteriores disminuye en total el dominio de los ácidos utilizables.

Por otra parte, en el disolvente acético mucho menos básico que el agua, la reacción que sigue similar a la (2) tiene poca tendencia a proceder hacia la derecha:



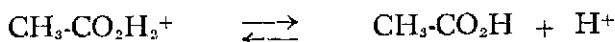
O, en otras palabras, el HCl es menos fuerte que el  $CH_3-COOH_2^+$ ,

Si en lugar del clorhídrico se hubiera usado el perclórico, más fuerte que aquél, el equilibrio se hubiera podido desplazar en el sentido indicado, pese a la escasa protofilia del acético. El HCl es pues un ácido débil en acético glacial, y en cambio el  $HClO_4$  es más fuerte. En dicho disolvente es pues posible distinguir la fuerza distinta de los ácidos que usualmente llamamos fuertes.

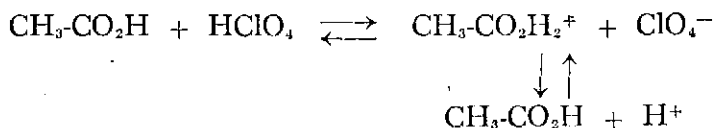
Si ahora empleamos un disolvente más ácido que el acético glacial, se forman las denominadas disoluciones superácidas; pero aún resultará más débil un ácido como el HCl que en el agua en cambio se comporta como un ácido tan fuerte; hasta el punto que en el ácido sulfúrico, como disolvente por ejemplo, medio muy protogénico, el HCl actúa como base. Esto pone una vez más de manifiesto el carácter general del anfoterismo.

El ácido acético como disolvente aun muestra ligeras facultades protofílicas; el HF anhidro ya hemos dicho que no tiene ninguna; por lo que no hay sustancia conocida que muestre un comportamiento ácido en dicho medio.

Sin embargo, a pesar del pequeño desplazamiento a la derecha que corresponde a la reacción (4), e incluso a la (3), la concentración en iones  $H^+$  que resulta, o por mejor decir, la actividad de los iones  $H^+$  que en realidad se forman es muy alta, según demuestran las medidas potenciométricas con el electrodo de hidrógeno. Es por esto, por lo que a las disoluciones en acético glacial de los ácidos denominados fuertes se las llama *superácidas*. Como la reacción:



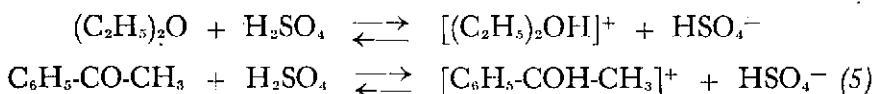
procede hacia la derecha (gran fuerza del ácido  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}_2^+$ ), la (3) puede escribirse, mejor que de aquella forma, de la siguiente:



A esta acción se debe la intensa acidez que muestra este tipo de disoluciones, debida, como puede verse, a que no carece de cierta protofilia el disolvente.

Esto no es posible, por consiguiente, si el disolvente fuera el HF por su carencia absoluta de protofilia; y así en dicho medio todas las sustancias resultan básicas.

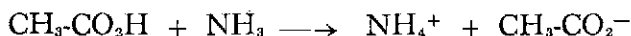
Por lo anterior se comprende que ciertos cuerpos que en el agua son débilmente básicos, sean por el contrario fuertemente protofílicos en estos medios superácidos; y así ocurre que la anilina, y pues todas las bases más fuertes que ella, actúan como bases fuertes en el vehículo acético. En cambio, las bases alcalinas que en el agua las consideramos fuertes, se reagrupan con otras más débiles formando un grupo con características básicas similares; de una forma análoga a como en el agua desdibujan su verdadera fuerza los ácidos  $\text{HClO}_4$ , HI, HBr,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl, y  $\text{HNO}_3$ , que la tienen muy distinta y se comportan como iguales por el efecto nivelador. Naturalmente, cuanto más protogénico sea el disolvente mayor será el número de especies químicas que se comporten como bases. Así ocurre que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es capaz de ceder protones a éteres, cetonas, etc.



Hemos considerado hasta ahora la longitud de las escalas en cada uno de los siguientes casos: disoluciones superácidas, acético, alcohol, y agua, que enumeramos en un orden creciente de carácter protofílico. Cuando se pasa de los primeros a los últimos se va acortando la escala correspondiente por el lado alcalino. Así, si utilizamos ahora un disolvente más básico que el agua, ofrecerá un límite superior (rango ácido) aun más corto, y prolongará en cambio la escala de acidez por el lado alcalino, de acuerdo con lo que hemos visto que acontece en la serie anterior al disminuir el carácter protogénico.



El ácido acético, por ejemplo, es un ácido débil en medio acuoso; en cambio, si se utiliza como disolvente el  $\text{NH}_3$  líquido, la reacción:



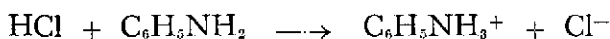
procede totalmente hacia la derecha, porque el  $\text{NH}_3$  es mucho más protófilico que el  $\text{H}_2\text{O}$ . Naturalmente en amoníaco líquido como disolvente, mayor número de ácidos se agrupan aún que en el agua en el extremo ácido de la escala, mostrándose igualmente fuertes sin presentar diferencia, ya que no puede haber en aquel vehículo ningún ácido con fuerza superior a la del  $\text{NH}_4^+$ ; y por eso mismo, otros ácidos muy débiles en un medio acuoso, presentarán una fuerza moderada en el  $\text{NH}_3$ . Este último y otros disolventes fuertemente básicos son también, aunque poco, del tipo protogénico:



El ion  $\text{NH}_2^-$  que limita la escala de acidez en el disolvente amoniacal por el lado alcalino, siendo de un carácter fuertemente básico (más fuerte que el  $\text{OH}^-$ ), alarga tanto aquella en la región de altos valores de pH, que el hidróxido potásico que es una base muy fuerte en el agua, no lo será tanto en aquel otro disolvente.

### Disolventes activos no protolíticos

Existen otros disolventes no protolíticos, que ni ceden y muchos ni captan protones. Tales son, por ejemplo, el nitrobenzeno, clorobenzeno, tetracloruro de carbono, el éter en determinados casos, etc. Sin embargo, en su seno pueden existir intercambios entre un ácido y una base. Así por ejemplo, en el nitrobenzeno el  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , etc., no se ionizan y los ácidos son propiamente las propias moléculas de estos cuerpos que reaccionan así:



no son iones los cuerpos reaccionantes, pero se forman iones; aunque ninguno de ellos son los propios del disolvente, ya que según dijimos éste no forma ni ácido ni base.

Faltando pues extremos limitadores como en los disolventes protónicos, la escala de acidez en estos disolventes apróticos es ilimitada. Por esta causa se pueden valorar ácidos y bases muy débiles. Claro que fren-

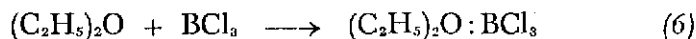




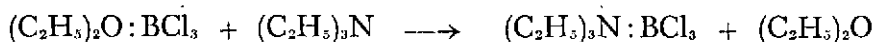
te a esta gran ventaja presentan el inconveniente de que raras veces puede utilizarse el método porque pocos compuestos minerales pueden disolverse en tales medios.

### Disolventes inertes

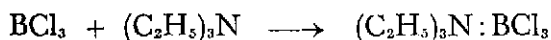
Al igual que los anteriores, existen disolventes no ionizables que permiten en su seno la reacción de un ácido con una base. Pero al final del proceso no son iones, sino moléculas los que resultan. En tales casos el disolvente suele reaccionar con el ácido o la base (casi nunca con los dos), y el producto resultante con el otro. Así queda libre el disolvente de nuevo, como si no hubiera intervenido en el proceso. Un ejemplo lo ofrece la neutralización de la trietilamina por el tricloruro de boro en medio etéreo:



como se vé el  $\text{BCl}_3$  (ácido Lewis) actúa captando un par electrónico solitario del oxígeno de la molécula de éter, creándose entre los dos cuerpos un enlace covalente coordinado. Si ahora se añade la trietilamina, base más fuerte que el éter, queda éste desplazado por aquélla:



El resultado ha sido prácticamente igual que si directamente hubiera reaccionado el  $\text{BCl}_3$  con la  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , molécula a molécula, según:



y la reacción (6) muestra también lo relativo de la denominación de inerte, pues como puede verse, es ya de por sí una neutralización intermedia con el disolvente. Y es que un ácido suficientemente fuerte puede forzar al disolvente aunque sea inerte a comportarse como base. Fijemos la atención a este respecto, en la reacción (5), y recordemos también la que tiene lugar entre el trióxido de azufre y el benceno en medio sulfúrico, (la clásica sulfonación) en la que el primero comportándose como ácido obliga al segundo a aceptar un papel de base. El producto que resulta es también covalente.



## CAMBIOS DE COLOCACION DE LOS PARES CONJUGADOS EN LAS ESCALAS SEGUN LOS DISTINTOS DISOLVENTES

Como se ha visto, la constante que mide la fuerza de un ácido en un disolvente protónico, es un valor de comparación con el par conjugado correspondiente a éste. Si el disolvente protolítico cambia, también se modifica, por consiguiente, el valor de la constante  $K_{\text{Acido/Acido de referencia}}$ .

Así, la constante de acidez relativa del ácido cianhídrico en el agua viene dada por  $K_{\text{HCN}/\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-10.78}$ ; y en el disolvente acético por  $K_{\text{HCN}/\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}} = 10^{-4.93}$ . Asimismo, las constantes de acidez relativa del ácido benzoico en los disolventes agua y acético, son, respectivamente,  $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}/\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-6.90}$  y  $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}} = 10^{0.6}$ . Puede pues comprobarse que:

$$\frac{K_{\text{HCN}/\text{H}_3\text{O}^+}}{K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}/\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{K_{\text{HCN}/\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}}}{K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}}} = 10^{-4.93};$$

es decir, que sea cual fuere el ácido elegido como de referencia, la relación de las constantes de acidez de dos ácidos distintos no cambia sustancialmente.

Mas esto sólo es cierto si los ácidos son del mismo tipo. En efecto, el CNH y el  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$  corresponden al mismo tipo por ser ácidos no cargados. Pero los hay también cargados positivamente, como el  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{R-NH}_3^+$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ ; y en fin, los hay con carga negativa, tales como  $\text{SO}_4\text{H}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$  etc. En todos estos casos la relación de las constantes de acidez relativa también es la misma en los distintos disolventes, si los dos ácidos que se comparan son ambos positivos, o ambos negativos. En caso contrario, la fuerza relativa de los diversos pares ácido-base variará con la constante dieléctrica del medio.

Como ácido de referencia conviene utilizar, por tanto, un ácido neutro eléctricamente; y se ha elegido el acético, por poderse obtener fácil-



mente en condiciones convenientes de pureza y presentar buena solubilidad en muchos disolventes.

*Cuando se pasa de un disolvente a otro de menor constante dieléctrica, los pares correspondientes a ácidos cargados positivamente resultan más fuertes por relación a los ácidos eléctricamente neutros; en cambio, los pares de ácidos cargados negativamente resultan menos fuertes.* Esto modifica la posición relativa de los pares ácido-base en las escalas de los distintos disolventes.

El concepto de ácido cargado positivamente puede ofrecer dudas en en algunos casos, por lo que es necesario que aclaremos algún punto. Así, los ácidos  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , etc., son aparentemente ácidos neutros; pero en disolventes muy protofilicos, como el agua por ejemplo, son ácidos cargados positivamente, ya que originan el ácido  $\text{H}^+$  solvatado; en el agua el  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por ser el más fuerte que en ella puede subsistir.

Estos cambios de fuerza de los ácidos que pueden ocurrir al pasar del disolvente agua a otros de menor constante dieléctrica, llegan a permitir en muchos casos realizar valoraciones de mezclas de aquellos al separarse más los valores de las constantes de acidez relativa.

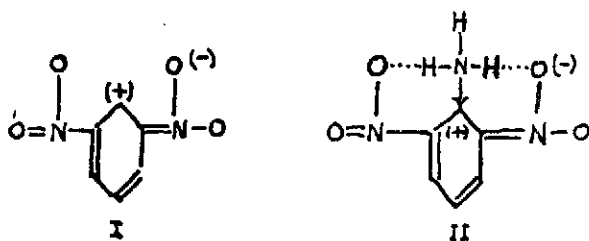
Así por ejemplo, la fuerza del  $\text{HClO}_4$  aumenta, comparada con la que muestra en el agua, si se utiliza como disolvente una mezcla de un 75 % de dioxano y un 25 % de agua. En efecto, la presencia del agua actuando sobre el  $\text{HClO}_4$  origina la génesis del ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ácido cargado positivamente); y como la constante dieléctrica de la mezcla disolvente es igual a 15 (muy inferior, pues, a la del agua), resultará aquel de mayor fuerza.

En cambio, el ácido nitroso en el agua casi es la propia molécula  $\text{NO}_2\text{H}$ , por ser más débil que el  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; y siendo pues, neutro, su fuerza se conservará igual en el disolvente dioxano-agua. En este disolvente puede hacerse por esta causa la valoración acidimétrica de un nitrito con ácido perclórico, imposible en medio exclusivamente acuoso.

Hay sin embargo excepciones de las reglas anteriores. Así ocurre en el ejemplo señalado por LEWIS de la inversión de la fuerza relativa del amoníaco y de la trietilamina. Efectivamente, el  $\text{NH}_3$  es menos básico respecto al protón que la base alifática; pero si el ácido neutralizante es el m-dinitrobenceno (ácido tipo Lewis), resulta el primer cuerpo mucho más fuerte como base que el segundo.

Esto se debe, según LEWIS, a una doble quelación que tiene lugar con el  $\text{NH}_3$  y no con la  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  según indica la siguiente ecuación:





### POTENCIALES DE ACIDEZ

Como es sabido, el estado acidimétrico de una disolución acuosa lo dá su  $\text{pH} = -\log H^+ \text{ solvatado} = -\log H_3O^+$ . Mas, en un disolvente inerte no hay posibilidad propiamente dicha de escalas de pH, porque no se forman solvatos del protón. Esto ha hecho que muchos autores hayan introducido la noción de *potencial de acidez* correspondiente a una transferencia de protones. Este potencial de acidez gobierna el intercambio de protones con un carácter más universal.

El potencial de acidez se expresa aproximadamente a la temperatura ordinaria por la ecuación:

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{[\text{Acido}]}{[\text{Base}]} \quad (7)$$

$E_0$  es el *potencial normal* de acidez, es decir, representa el valor de E cuando  $[\text{Acido}] = [\text{Base}]$ . La comparación de las fórmulas (6) y (7) demuestra que en el agua el potencial E de acidez y el pH son magnitudes proporcionales; así como también lo son igualmente, el potencial normal  $E_0$  y el pK, pudiendo deducirse:

$$E = -0,06 \cdot \text{pH} \quad \text{y} \quad E_0 = -0,06 \cdot \text{pK}$$

Usando pues los potenciales de acidez puede definirse la fuerza de ácidos y bases con mayor generalidad en cada uno de los disolventes. Un ácido será tanto más fuerte cuanto más elevado sea su potencial normal; y una base será tanto más fuerte cuanto más bajo sea el potencial normal de su ácido conjugado. Como ya se dijo, se toma el acético como ácido de referencia por lo que su potencial normal es cero. El del

$H_3O^+$  resulta ahora de 0,39 voltios. Podemos decir, de forma análoga a como antes se hizo, que la diferencia de potenciales de acidez entre el de uno cargado positivamente y el de otro neutro aumenta al disminuir la constante dieléctrica del medio.

Es fácil demostrar (5) que se puede valorar un ácido con una base con un error menor del 0,2 %, si la diferencia de los potenciales normales de los dos sistemas ácido-base (el que se valora y el valorante) es superior a 0,36 voltios; y, conformándonos con un error del 1 %, es factible la volumetría con tal que aquella diferencia sea al menos de 0,24 voltios.

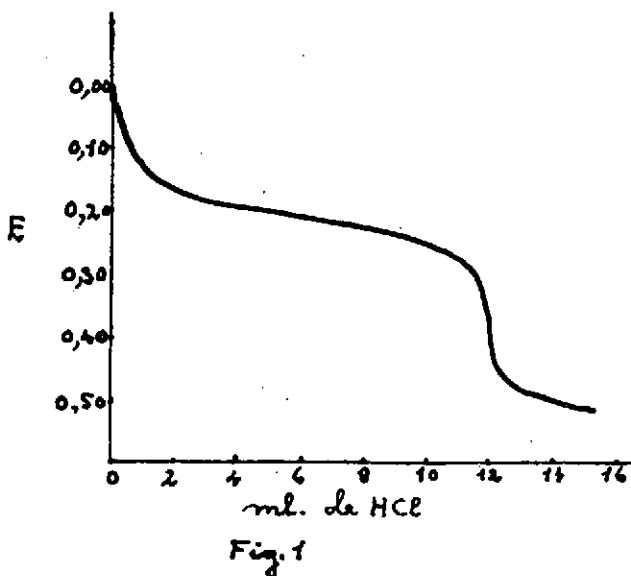
Así por ejemplo, el potencial del ácido  $NH_4^+$  en el agua difiere del correspondiente al  $H_2O$  (sistema ácido-base,  $H_2O - OH^-$ ) en 0,29 voltios; por consiguiente, es posible teóricamente la valoración en el agua de las sales amoniacales empleando un alcalí fuerte, con un error menor del 1 %. Prácticamente no es factible, sin embargo, porque al pH final muy alto que tendría que alcanzarse (11,5), no hay buenos indicadores de confianza que eliminen algunos errores de tipo circunstancial. En cambio, en una mezcla de agua y alcohol con más de un 75 % de éste, la cual posee una constante dieléctrica inferior a la de aquella, llega a hacerse la diferencia de potenciales superior a 0,36 voltios. Como se comprende, esto obedece a que la base fuerte empleada (hidróxidos sódico o potásico) es enteramente transformada por el agua en iones  $OH^-$ , correspondientes al ácido no cargado  $H_2O$  cuyo potencial por esta condición no varía si pasamos del disolvente anterior a la mezcla alcohol-agua; por el contrario aumenta la fuerza del  $NH_4^+$ , ácido cargado positivamente. Puede utilizarse el azul de timol como indicador.

Otro ejemplo nos lo ofrece (6) la valoración de los dicloroacetatos por el ácido clorhídrico en nitrobenceno como disolvente. Los potenciales normales del ácido dicloroacético, y del clorhídrico en nitrobenceno como vehículo, son, respectivamente, 0,21 y 0,56 voltios. Esto permite efectuar la acidimetría, según lo dicho antes, con un error aproximado del 0,5 %. En cambio, en alcohol de 95 %, los potenciales de los ácidos  $Cl_2CH-CO_2H$ , y  $H_3O^+$  que son los que en esa mezcla alcohol-agua hay que considerar, son, respectivamente 0,205 y 0,39 voltios. Como se ve la diferencia no alcanza el número de voltios necesarios para que la determinación pueda hacerse. La *figura 1* tomada del trabajo ya mencionado de WOLFF presenta la curva potenciométrica de esta valoración.

(5) G. CHARLOT y D. BEZIER, *Methodes modernes d'Analyse quantitative*. p. 46 (1942).

(6) J. P. WOLFF, *Analytica Chimica Acta* 1, 90, (1947).





## DETERMINACIONES POTENCIOMÉTRICAS Y VOLUMÉTRICAS

La determinación de los potenciales de acidez por el método potenciométrico en otros disolventes distintos al agua, es aún un problema difícil en muchos casos.

En alcohol de 95° puede emplearse el electrodo de vidrio como electrodo de referencia, sumergido en una mezcla equimolecular de  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ , y  $\text{CH}_3\text{-CO}_2^-$  (potencial cero). Se mide primero el potencial de esta disolución regulada frente a un electrodo de calomel. Después, contra este último electrodo, se mide ahora el potencial de un electrodo de vidrio introducido en una mezcla equimolecular de las formas ácida y básica del ácido cuyo potencial se busca. Por diferencia se tiene el porcentaje del ácido estudiado.

En nitrobenzeno no se emplea electrodo de vidrio sino el de quinhidrona. Y en medios muy alcalinos no se ha encontrado siempre un electrodo conveniente que haga las medidas con facilidad, rapidez, y seguridad.

PALIT (7) ha empleado diferentes mezclas de etilen-glicol y propilen-

(7) *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition* 18, p. 246, (1946).

glicol con alcohol isopropílico, y otros alcoholes, derivados halogenados de los hidrocarburos, etc., como disolventes para la determinación de las sales alcalinas de muchos ácidos grasos monobásicos débiles, tales como, acético, butírico, esteárico, benzoico, láctico, etc.; y siguió potenciométricamente las valoraciones usando el electrodo de vidrio. La figura 2 tomada del trabajo de aquel autor presenta la curva potenciométrica con los valores de pH aparentes que obtiene en la volumetría del acetato sódico con ácido perclórico 0,18 n. disueltos en una mezcla de propilen-glicol y alcohol isopropílico (mezcla 1 : 1); la curva *M* es la perteneciente a la valoración en medio acuoso, y la *H* operando en el medio glicólico-alcohólico. Puede observarse en las gráficas la imposibilidad de la valoración en medio acuoso, y en cambio la brusca inflexión que tiene lugar en el otro disolvente.

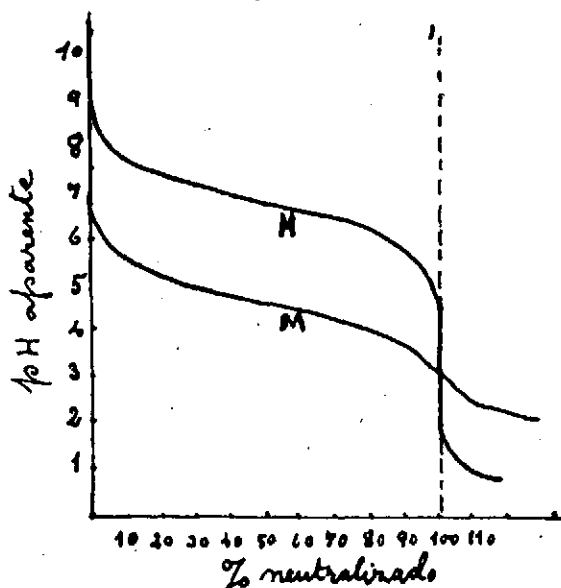
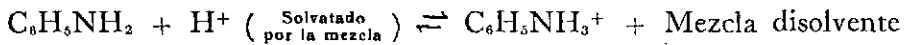


Fig. 2

Como ya se dijo, según afirma aquel autor, los valores del pH son aparentes porque la escala de acidez no ha sido establecida termodinámicamente para esos disolventes, y por el desconocimiento del potencial de contacto entre el indicado disolvente y la disolución saturada de sal potásica que rodea al electrodo de referencia.

Valoró también en los mismos disolventes además del amoniaco y de la n-butilamina, que son más fuertes, otras bases débiles como la

anilina; toda vez que en aquellos medios la reacción que sigue, y otras similares se desplazan hacia la derecha:



Estas mezclas deben sus cualidades a los siguientes efectos: En primer lugar, a que los polioles (glicerina, glicol, etc.), no son malos disolventes de algunas sales minerales, y orgánicas; pero sus constantes dieléctricas (glicerina=52, y glicol=41) no son lo suficientemente pequeñas, en comparación con la del agua ( $D=80$ ), para permitir el aumento en la diferencia entre los potenciales normales de los ácidos cargados positivamente, y los neutros y negativos. En segundo lugar, que esa dificultad se obvió mezclando con aquellos, otros cuerpos de constante dieléctrica inferior, tales como el alcohol isopropílico ( $D=26$ ), cloroformo ( $D=2$ ), etc., con lo que por el indicado efecto se logra disminuir el valor de  $D$  correspondiente al disolvente mixto.

Por tal causa, incluso se pueden determinar las sales de calcio y de magnesio con sosa, valorada sirviéndose de la mezcla de glicerina-alcohol-agua como disolvente, ya que la disminución del valor de  $D$  hace que aumente la fuerza del ácido  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$ , o la del  $[\text{Mg}(\text{solv.})_n]^{+2}$  que son ácidos cargados positivamente.

En los disolventes glicólicos-alcohólicos se ha realizado la determinación del ácido bórico y de los boratos, pues aquel ácido se comporta también como moderadamente fuerte en aquellos disolventes, según comprobó PALIT en su magnífico trabajo. La indicada volumetría aconseja realizarla disolviendo la muestra en el señalado vehículo, y añadiendo la disolución también en este último del álcali valorado, hasta viraje del rojo de cresol. Así se aprecia primero la cantidad de ácido bórico libre. Valorando ahora con disolución glicólica de ácido perclórico, en presencia de rojo de metilo como indicador, se deduce la cantidad total de ácido bórico equivalente. Por diferencia se tienen ahora los dos constituyentes.

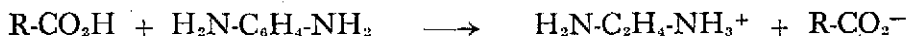
MOSS, ELLIOT, y HALL (8), hacen valoraciones potenciométricas de ácidos débiles, en etilen-diamina como disolvente. Utilizan un montaje muy adecuado que permite suprimir el puente salino, haciendo uso del electrodo de antimonio como indicador, y otro del mismo tipo como referencia. También emplearon como electrodo indicador el de hidrógeno, y el de calomel como semielemento de referencia. El de vidrio no

(8) MOSS, ELLIOT y HALL, *Anal. Chem.*, 20, p. 784, (1948).

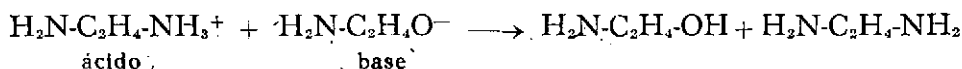




les dió resultado. La etilen-diamina se comporta como un disolvente protogénico de naturaleza muy básica, que con los ácidos funciona como indica la reacción siguiente:



Como base valorada se sirven del aminoetóxido de sodio que actúa en ese disolvente como una base muy fuerte. La neutralización puede representarse así:



La disolución de aminoetóxido la preparan por la acción del sodio sobre la etanol-amina; y después la contrastan contra ácido benzoico.

## ALGUNOS DE LOS DISOLVENTES UTILIZADOS

### Disolvente alcohol de 95° y alcohol absoluto

Se pueda valorar un acetato (base  $\text{CH}_3\text{-CO}_2^-$ ) en este disolvente con  $\text{HClO}_4$  o  $\text{HCl}$  disueltos también en alcohol de 95°. La presencia de un 50 % de agua hace que ni el  $\text{HCl}$ , o el  $\text{HClO}_4$ , puedan subsistir, pues ambos reaccionan con aquella dando el  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Este último es un ácido cargado positivamente, mientras que el  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ , conjugado de la base que se valora es eléctricamente neutro. Como el alcohol tiene menor constante dieléctrica, el  $\text{H}_3\text{O}^+$  resultará más fuerte en él que en el agua; en tanto que la fuerza del acético permanecerá sobre poco más o menos invariable. Con sólo un 50 % de alcohol se hace diez veces mayor la constante de acidez relativa del  $\text{H}_3\text{O}^+$  de lo que vale en el agua pura. La diferencia entre la fuerza de los ácidos  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$  llega entonces a hacerse suficientemente grande para permitir la acidimetría. Esto ocurre con mayor razón, si en lugar de alcohol de 50° se emplea el de 95°; y todavía mejor aún si el medio es el alcohol anhi-



dro. La figura 3 tomada de la excelente obra de Análisis de G. CHARLOT y D. BEZIER (9) presenta las curvas potenciométricas de la valoración que estamos considerando.

La curva *M* corresponde a la acidimetría en alcohol absoluto; la *N* a la efectuada en alcohol de 95°; y la *R* a la que tiene lugar en un medio acuoso.

Este ejemplo nos sirve además, para que podamos comprobar la aplicación de la regla que rige relativa a algunas otras modificaciones que tienen lugar en disolvente mixtos. Tal regla es la siguiente: *En una mezcla, sea cual fuere el número de sus componentes, siendo éstos protolíticos, y de carácter anfotero, será el constituyente que tenga la escala de acidez de límites menos prolongados, la que imponga la limitación de éstos.* Por eso resulta que en disolvente alcohol-agua, es esta úl-

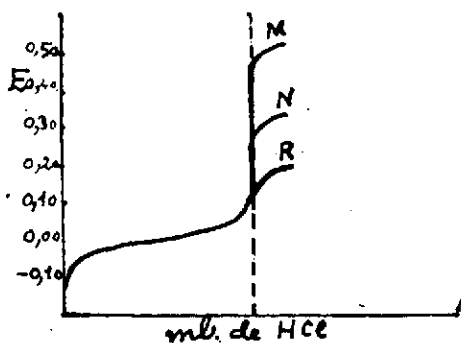


Fig. 3

tima la que domina, puesto que su escala de acidez es de las dos la de límites más restringidos.

La curva *M* de la potencimetría en el alcohol absoluto, presenta como se vé una inflexión más destacada, ya que no habiendo agua en el medio, se forma el  $C_2H_5OH_2^+$  al actuar el HCl sobre aquél; y este ácido que corresponde al par conjugado  $C_2H_5OH_2^+ - C_2H_5OH$ , tiene un potencial de acidez más grande que el del par  $H_3O^+ - H_2O$ . Por eso se tiene una mayor brusquedad que se debe a una diferencia considerablemente mayor entre los potenciales de acidez del ácido perteneciente a la base que se valora, y el que corresponde al ácido valorante. La curva *N* que atañe a la volumetría realizada en el alcohol de 95°, pone de manifiesto que, según la regla indicada, no pudiendo formarse ácido más fuerte que el  $H_3O^+$  por existir agua en el medio, el salto resulta menos

(9) G. CHARLOT y D. BEZIER. *Methodes Modernes d'Analyse Quantitative Minerale*, (1949), p. 129.

importante. En fin, la línea *R* que pertenece a la determinación en un disolvente exclusivamente acuoso, permite apreciar la imposibilidad de hacerla sin cometer errores superiores a los límites permisibles, por la alta constante dieléctrica del vehículo.

*En los disolvente mixtos en los que uno solo de los constituyentes es protolítico, es él, el que impone los límites de la escala de acidez de la mezcla. Y en fin, cuando todos los componentes son apróticos la escala es ilimitada, como ya se dijo que ocurre con cada uno de ellos separadamente.*

### **Disolvente acético glacial**

FRITZ (10) ha hecho valoraciones potenciométricas de bases orgánicas débiles como la anilina, brucina, etc., sirviéndose de acético glacial como disolvente, y con  $\text{HClO}_4$  valorado disuelto en el mismo medio como reactivo; utilizó el electrodo de vidrio como indicador, y un alambre de plata recubierto de una delgada capa de cloruro de plata como electrodo de referencia; siendo esa técnica factible ya que tiene aquel electrodo la ventaja de no corroerse por un medio tan atacante, y ser innecesario con el segundo el tener que emplear un puente salino.

### **Disolvente dioxano**

FRITZ (11), también ha utilizado recientemente el dioxano como disolvente para las valoraciones de piridina, 2-2 bupiridina, 2-6 lutidina, 1-10 fenantrolina, brucina, etc., con disolución de ác. perclórico en el mismo disolvente dioxano, siendo empleado como indicador el xilencianol, o el rojo de metilo. La valoración de anilina en aquel medio no le dió buenos resultados.

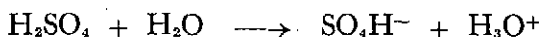
(10) FRITZ, *Anal. Chem.*, **22**, p. 1028, (1950)

(11) FRITZ, *Anal. Chem.*, **22**, 578, (1950).



## VALORACION DE LA ACIDEZ DE ACIDOS POLIBASICOS, Y DE LAS MEZCLAS DE DOS ACIDOS

Una de las más notables aplicaciones del empleo de disolventes no acuosos de constante dieléctrica más pequeña que la del agua ha sido la posibilidad de establecer una mayor separación entre los diferentes grados de acidez de un poliacido. En efecto, un cuerpo como el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  da con el  $\text{H}_2\text{O}$  el ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$  positivamente cargado:



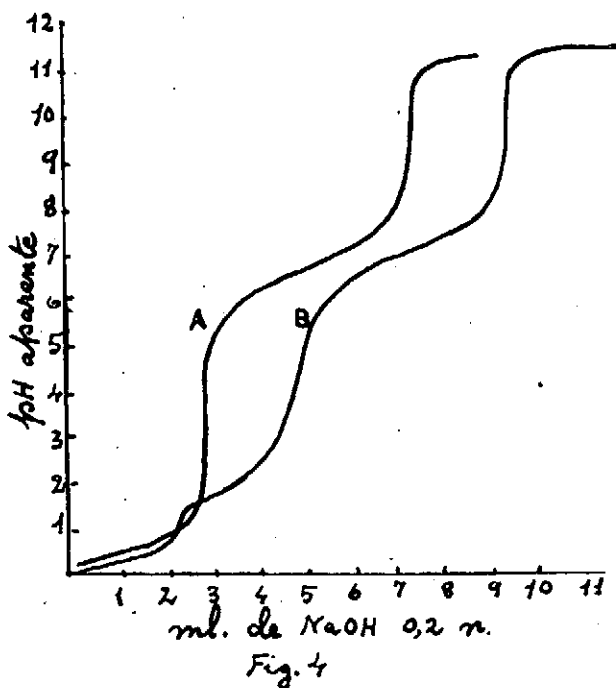
pero el ácido  $\text{SO}_4\text{H}^-$  más débil, resultante de la primera ionización, corresponde como se ve al grupo de los cargados negativamente. Al pasar pues a otro disolvente como el alcohol de 95° aumenta la fuerza del primero y disminuye la del segundo por tener  $D$  en el nuevo disolvente un valor más pequeño. La diferencia de potenciales entre la primera acidez del sulfúrico y la segunda llega a ser de 0,2 voltios en el medio alcohólico. Esto permite que pueda hacerse una acidimetría apreciándose cada uno de los dos  $\text{H}^+$  del sulfúrico utilizando dos indicadores con un error aproximado del 1 %; sin embargo, este ejemplo más que una aplicación práctica es una demostración de las posibilidades del método, ya que en este caso particular la escasa solubilidad de los bisulfatos constituye un gran inconveniente. Sin embargo, GABE, y LYNCH (12) efectuaron valoraciones de los ácidos oxálico, malónico, y otros dibásicos, por vía potenciométrica, utilizando el electrodo de quinhidrona.

La figura 4 tomada del trabajo tantas veces citado de PALIT, muestra dos curvas potenciométricas.

(12) GABE y LYNCH, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1153, (1942).



La *curva B* corresponde a una mezcla de ácido sulfúrico y acético; y la *A* a otra de ácido nítrico y acético. Ambas mezclas fueron determinadas potenciométricamente en los disolventes glicólico-alcohólicos antes indicados. En la *línea A* pueden observarse dos destacadas inflexiones a los pH aparentes 4 y 10, que corresponden a la neutralización del ácido nítrico y acético, respectivamente. En la *curva B* se notan tres inflexiones: la primera, pequeña a pH 1,5; la segunda, moderada pero menos brusca que las de la *gráfica A*; en fin, la tercera, tiene lugar a un pH 10. Las dos primeras corresponden a los dos  $H^+$  del sulfú-



rico; y la tercera, sobreviene cuanto todo el acético ha sido neutralizado. Una valoración de este tipo tiene gran aplicación en la industria, como señala el autor, pues como ocurre en la manufactura del acetato de celulosa es necesario corrientemente el análisis de aquellas mezclas. Sin embargo, ya que el ácido sulfúrico no se comporta en los medios glicólicos como un ácido tan fuerte como son los otros minerales, como el nítrico por ejemplo—lo que puede observarse comparando las *gráficas A y B*—, el método acidimétrico directo no es tan recomendable. Por eso recomiendan determinar primero la acidez total por neutraliza-

ción con hidróxido sódico, en agua o alcohol; y después, utilizar la disolución así neutralizada, para, previa eliminación del disolvente anterior, valorar ahora la sal sódica del ácido orgánico en los medios glicólicos sirviéndose del ácido perclórico disuelto también en el mismo vehículo.

## EL COMPORTAMIENTO DE LOS INDICADORES COLOREADOS EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

Como es sabido, los indicadores coloreados son también pares conjugados ácido-base; por eso, sus potenciales de acidez están sujetos a variaciones en los distintos disolventes que dependen de las constantes dieléctricas y de la carga eléctrica que soporten. Esto origina modificaciones en los intervalos de pH a que pueden virar, en relación con los que muestran en el agua.

Respecto a las variaciones relativas a los indicadores usuales, debemos tener en cuenta que las ftaleinas son ácidos eléctricamente neutros; y que el amarillo de metilo, la heliantina, la trepeolina 00, la p-etoxi-crisoidina, etc., son ácidos cargados positivamente.

Teniendo en cuenta todo lo dicho hasta ahora, si consideramos una sal amónica en disolución acuosa (ácido  $\text{NH}_4^+$ ), en presencia de timolftaleina como indicador (que es un ácido más débil que el  $\text{NH}_4^+$ ), encontraremos que no es posible la valoración de aquel con el hidróxido sódico si se ha de virar el indicador en el p.e.; ya que la diferencia de los potenciales correspondientes no alcanza el valor suficiente. En cambio, con alcohol como disolvente aumenta la fuerza del  $\text{NH}_4^+$  por las razones varias veces dichas, y no se modifica la de la timolftaleina (ácido neutro), con lo que el aumento de aquella diferencia hace posible la acidimetría produciéndose el cambio de color en el punto de equivalencia.

De todas formas, la posibilidad de emplear un indicador en disolvente no acuoso no puede deducirse exclusivamente de su curva potenciométrica.

Por eso dice PALIT, que la butilamina que resulta alcalina en medio glicólico en el que registra un pH aparente de 11,3, apenas determina un ligero tinte rosa con la fenolftaleina, siendo así que en el agua con un pH ligeramente superior (11,45) origina una tonalidad intensa de



aquel color. En cambio, el rojo de cresol con un intervalo de viraje parecido produce en los medios glicólicos-alcohólicos cambios muy brillantes en el caso que consideramos. Esto demuestra, que, además de la constante dieléctrica del disolvente, y de la carga del indicador, intervienen también otras circunstancias específicas dependientes de éste y de aquél; probablemente, una influencia solvatante del medio.

Y así, si en el indicado disolvente se neutraliza la anilina con ácido perclórico, empleando verde de bromocresol como indicador, se alcanza el viraje a la forma ácida cuando solamente un tercio de la anilina queda neutralizada. En cambio, cuando emplearon rojo de metilo el viraje no tuvo lugar hasta que quedó ácido perclórico libre. Y, sin embargo, los intervalos de estos dos indicadores, ambos eléctricamente neutros, son, respectivamente, 3,8-5,4 y 4,4-6,2; por lo que ocurre lo contrario de lo que se podía esperar considerando estos valores.

Las tonalidades son también algo distintas a las que presentan en el agua. Así, con el anaranjado de metilo, y el rojo de metilo, en los disolventes glicólico-alcohólicos, el color de la forma ácida es rosa muy brillante, resultando amarillo canario el de la alcalina con ambos indicadores.

Por todo lo manifestado puede inferirse, que no todos los indicadores útiles en medio acuoso pueden servir también para otros disolventes, por la sola condición de tener en el nuevo medio un intervalo de acidez conveniente. Hasta ahora, el conocimiento de los indicadores ácido-base en medios no acuosos, y sobre todo en los disolventes apróticos, es aún muy limitado. Se necesitan nuevos indicadores con distintos rangos de acidez en cada uno de los diferentes disolventes, del mismo modo que los tenemos con el agua; siquiera no sea más que el conocimiento exacto de todas las variaciones que los más útiles en ésta, experimentan en aquellos.

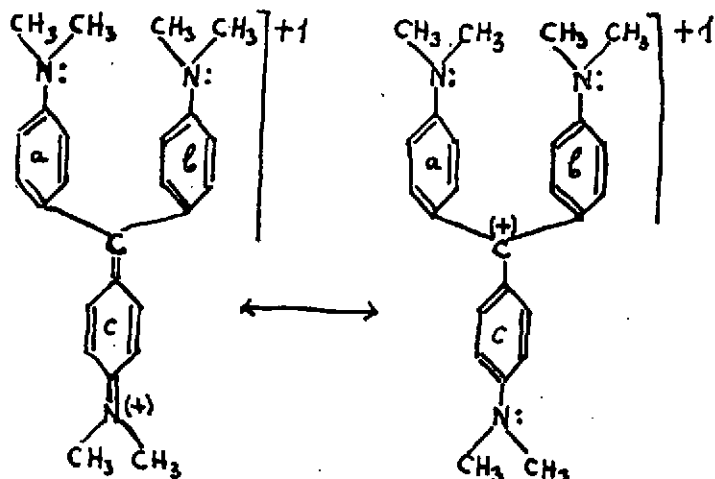
El funcionamiento de algunos indicadores en disolventes no protogénicos, constituyen una fuente de hechos muy interesantes que se explican satisfactoriamente según la teoría de LEWIS.

Así el violeta cristalizado cuando se emplea como indicador en medio acuoso para la valoración del hidróxido sódico con ácido clorhídrico, vira de violeta a amarillo pasando por el verde. Utilizando como ácido tanto cuerpos como el HCl, como los denominados ácidos Lewis, tales como el cloruro estánnico, cloruro y fluoruro de boro, etc., y haciendo la volumetría en un medio inerte tal como el clorobenceno, el tetracloruro de carbono, etc., se tienen los mismos virajes antes indicados. Y así se pueden determinar con el carácter de cuerpos básicos, éteres, alcoholes, anhídridos de ácidos carboxílicos, etc.



El comportamiento del indicador en tales disolventes encontró una explicación razonable, que además es la más general, en la teoría de LEWIS como ya se ha dicho (13), explicada magistralmente en la obra de LÚDER (14).

Efectivamente, las fórmulas que siguen muestran dos de las posibles estructuras de resonancia de la forma violeta del violeta cristalizado, transcritas de la indicada obra:



El par de electrones solitarios de cada uno de los tres  $N$  puede formar una estructura quinoide como la que presenta el anillo  $c$  en la fórmula de la izquierda. Pero también caben otras estructuras de resonancia en las que los anillos  $a$  y  $b$  podrían ser quinoides. Esos pares electrónicos pueden quedar compartidos por el protón  $H^+$ , o por cualquier otro ácido como el  $BF_3$ , formándose un enlace covalente coordinado. Esta adición separa después uno de los grupos  $N(CH_3)_2$  del anillo  $c$  y produce la sustancia de color verde, que puede verse, en el segundo miembro de la ecuación que sigue, similar al verde malaquita.

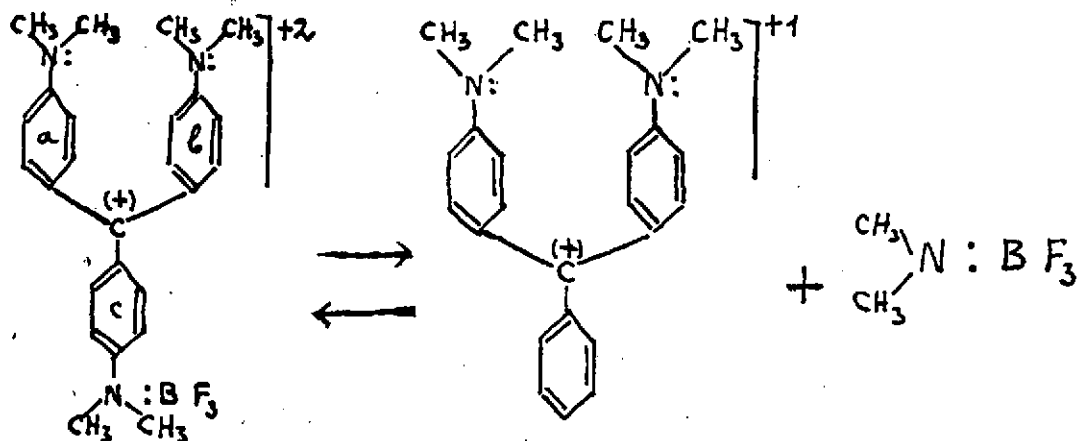
Otra nueva compartición puede establecerse aún con otro  $N$  de cualquiera de los dos grupos  $N(CH_3)_2$  restantes, con lo que sólo quedaría en la fórmula uno solo de los tres que primitivamente hubo. Este último sistema resonante es de color amarillo.

Si ahora se añaden sustancias más básicas que los grupos amino sustituidos, éstos, quedarán desplazados, con lo que retornan de nuevo

(13) LEWIS y BIGEISEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1147, (1943).

(14) LUDER y ZUFFANTI, *Electronic Theory of Acids and Bases*, p. 95, (1947).





al sistema de resonancia de la molécula colorante. Por eso aparecerá de nuevo el color verde primeramente, y el violeta a continuación.

Sobre estos asuntos nos proponemos desarrollar otro artículo en el que con más amplitud nos ocuparemos de la teoría de indicadores a la luz de los conocimientos más recientes.

## NUEVAS APLICACIONES Y POSIBILIDADES FUTURAS

Una aplicación señalada por PALIT, es la determinación del peso equivalente de un ácido orgánico sin necesidad de aislarle en estado puro. Para ello, según manifiesta, podría tratarse la sal sódica del ácido en medio acuoso, o alcohólico-acuoso, con exceso de disolución de cloruro de calcio, y la sal cálcica es precipitada y secada; puede ahora determinarse su peso equivalente por valoración directa en el medio glicólico-alcohólico. Así, una muestra de ácido láurico que trató por ese método le dió un peso equivalente de 220, siendo 219,23 el peso equivalente teórico.

Otras aplicaciones muy interesantes, hasta ahora logradas, son: las determinación de jabones y del álcali libre que les suele acompañar; las valoraciones de amino-ácidos; la de los componentes ácidos de ciertas resinas por vía potenciométrica, ya que resultan muy coloreadas; también por vía potenciométrica, las que se emplean en las refinerías de petróleos utilizando como disolvente una mezcla de 1 parte de

benzeno, 1 de alcohol isopropílico, y un 0,5 % en agua, que debido a la presencia de este último constituyente permite el uso del electrodo de vidrio; del mismo modo las muy recientes en las que se ha valorado metilcafeína en un disolvente acético con disolución en el mismo vehículo de ácido p-tolueno-sulfónico 0'2 n, hasta viraje verde del violeta cristalizado, igualmente las del salicilato de sodio; también se han hecho volumetrías del fenol, 1-naftol, timol, pirocatequina, colesterol, limoneno, naftaleno, ácido oleico, así como de compuestos no saturados en aceites, y de aceites esenciales con diversos disolventes y reactivos valorados entre 20° y 60°, empleando una espiral de platino como electrodo indicador, y uno de calomel normal como electrodo de referencia.

De grandes aplicaciones en el futuro son también las valoraciones en disolventes no protogénicos, tales como las que utilizan ácidos (tipo Lewis) como el trióxido de azufre, cloruro férrico, cloruro estánnico, etc., y bases como la quinoleína, isoquinoleína, piridina, etc., en el disolvente oxiclорuro de selenio anhidro.

De todas formas hasta ahora las aplicaciones más bien se han utilizado para problemas orgánicos que minerales; pues el empleo de disolventes no acuosos, principalmente orgánicos, interesa siempre que las valoraciones no pueden efectuarse en el disolvente agua, por la escasa solubilidad del problema en esta última, porque sea más cómodo operar en el medio orgánico en el que la sustancia valorable se encuentra sin necesidad de tener que hacer una extracción previa, y, sobre todo, porque convenga el cambio a otro disolvente de menor constante dieléctrica para aumentar la diferencia de potenciales normales existentes entre el ácido que se valora y el par ácido-base que se utilice como reactivo valorante.

Del mismo modo que las acidimetrías, se pueden también realizar en disolventes no acuosos otras volumetrías como las de oxidación-reducción, de formación de complejos, y de precipitación. Pero, hasta ahora, la bibliografía registra muy escasos trabajos en tales campos. Por ejemplo, muy recientemente TOMICEK y J. DOLEZAL han hecho en medio acético la determinación volumétrica de fenol con bromo. Y, precisamente en el Laboratorio de Orgánica de esta Facultad, que dirige el Prof. Soler, ha realiza su colaborador M. JUAREZ la valoración iodométrica del paratiol-acetil-amino-acetil-amino-benceno, y de la tionalida, utilizando como vehículo un medio alcohólico-acuoso con más de un 50 % de alcohol; estas volumetrías no eran factibles en un disolvente exclusivamente acuoso. Mayor concentración alcohólica no pudo emplearse, ya que no se dispuso de un indicador adecuado puesto que el engrudo de almidón no vira en estas últimas condiciones.



En fin, desde el punto de vista de la precipitación, también constituyen los disolventes no acuosos un terreno poco explorado aún que interesa además al análisis gravimétrico; pues muy corrientemente depende de la formación de precipitados que son complejos micelares, y de la adsorción, circunstancias muy relacionadas con el ajuste del valor del pH, en el que tanto influye el cambio de disolvente, como hemos podido mostrar a lo largo de este artículo.