



Nuevas argentometrías de mezclas de haluros con indicadores de adsorción

POR EL
DR. FELIX RAMÓN ROMOJARO SANCHEZ (*)

I

OBJETO DEL TRABAJO

Prosiguiendo los trabajos que desde hace años se vienen realizando en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Murcia, sobre el empleo de los indicadores de oxi-adsorción en volumetrías de precipitación se ha desarrollado una labor orientada primordialmente hacia la determinación argentométrica de los haluros en sus mezclas, en cuyo problema se han mostrado aquellos muy eficientes.

En tal sentido se ha estudiado previamente el empleo de nuevos sistemas indicadores de aquel tipo en las valoraciones de los haluros aislados; si por una parte complementa las investigaciones hasta ahora efectuadas en nuestro laboratorio con la introducción de sistemas más idóneos al fin que deseamos, incluso constituye una notoria aportación para los haluros considerando sus determinaciones cuando están aislados, por la vistosidad y la sensibilidad de los virajes o por la apreciables características de ser muy ácido-resistentes.

Desde el punto de vista analítico práctico es necesario que exaltemos el interés que representa la determinación volumétrica de las mezclas de haluros, problema que, aparte del método potenciométrico comenzó

(*) Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia.



a resolverse, por vez primera por Fajans y Hassel (1) para las mezclas de I^- con Cl^- , de lo que dieron cuenta en su famoso trabajo que presentaba el descubrimiento de los indicadores de adsorción.

Ningún tipo de volumetría (aparte de las físicas) existe hasta la presente capaz de realizar esa clase de valoraciones, distintas a las de los indicadores de adsorción. La labor desarrollada desde entonces, sin embargo, en tal sentido, con tales indicadores es muy escasa, y se limita casi exclusivamente a determinar I^- en presencia de Cl^- , o I^- y Cl^- juntos. Y para las mezclas de I^- con Br^- , casi exclusivamente figura en la bibliografía el empleo del sistema iodo-engrudo de almidón introducido por Kolthoff (2), y revisado por Ponndorf (3), y muy recientemente el empleo con luz Wood, en medio neutro, de la tioflavina S o de ésta seguido de la adición de fluoresceína.

Estas determinaciones sólo han podido ser realizadas en medios neutros, ligeramente ácidos, o en presencia de $(NH_4)_2 CO_3$.

En cuanto a las mezclas de $Br^- + Cl^-$, no se ha encontrado, hasta la fecha, indicador volumétrico adecuado en ninguna circunstancia.

Desde un punto de vista práctico este trabajo presenta cuatro nuevas determinaciones con indicadores diferentes para las mezclas de $I^- + Cl^-$; y dos para las de $I^- + Br^-$. A excepción, de una de ellas todas se realizan en medio ácido. Los virajes son muy perceptibles, no se introducen correcciones y en general, los límites de porcentaje son más dilatados que lo usual. Presentan la curiosa particularidad de que, con el mismo indicador, se tienen sucesivamente los virajes correspondientes a la precipitación total del ioduro primero y del cloruro después.

Se da cuenta también de una manera somera, de los primeros ensayos de aplicación del método para las mezclas de $Br^- + Cl^-$, asunto que aún no hemos conseguido resolver plenamente con valores dentro del margen permisible del 1%; pero cuya resolución creemos será pronto definitiva según la ruta que se marca, derivada de las consideraciones teóricas que presentamos.

Desde un punto de vista teórico se interpretan hechos experimentales medidos potenciométricamente que constituyen nuevas aportaciones al conocimiento relativo a las aplicaciones prácticas de los indicadores de oxi-adsorción, y una mayor aclaración de este fenómeno en sí.

En fin, con el indicador argentométrico ya clásico y muy conocido, la difenil-carbazida (6), que no servía en medio ácido, se logra, en otras condiciones distintas a las hasta ahora empleadas, nuevos sistemas indicadores de oxi-adsorción más ácido-resistentes, y que presentan la peculiaridad de no ser de tipo básico, como los que hasta ahora ha dado a conocer nuestra escuela analítica, sino de tipo ácido.

II

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS REFERENTES AL EMPLEO DE INDICADORES DE ADSORCION PARA LA VALORACION DE LAS MEZCLAS DE HALUROS

Lo más importante en la bibliografía referente a la valoración de las mezclas de haluros es lo siguiente:

Fajans y Hassel (1), y Fajans y Wolff (4) emplean la *eosina*, *diiodo-fluoresceína*, y *dimetildiodo-fluoresceína*, para mezclas de I^- con Cl^- ; apreciando la cantidad de I^- hasta un porcentaje mínimo del 20 % en medio neutro, siempre que no exista una concentración absoluta de aquel superior a la $n/50$. Los virajes no muy bruscos, requieren comparadores y correcciones (5) que dependen de la relación I^-/Cl^- .

Kolthoff (7) determina I^- mejorando el método por el empleo de un medio con carbonato amónico, con lo que, con aquellos indicadores, logra extender su viabilidad, dentro del 1 % de error permisible, sin corrección a mezclas $I^- + Cl^-$ con sólo un 4 % en I^- . Subsiste la necesidad de operar con concentraciones absolutas de I^- pequeñas.

Belladen y Piazza (8), emplean para valorar I^- junto a Cl^- los colorantes *cromotropo F4B* y *orsella brillante*, en medio neutro, y con validez más restringida que la del método de Kolthoff, respecto a margen de relaciones posibles I^-/Cl^- (9) (10).

Kocsis (11) recomienda el uso del *diamina fast violeta BBN* para la argentometría del I^- junto a Cl^- en circunstancias muy parecidas a las de los anteriores autores, y en medios muy débilmente ácidos.

Berry (12) que emplea el *rosa bengala* en sus determinaciones de I^- junto a Cl^- aconsejando la adición de carbonato amónico, al igual que Kolthoff.

También informa Fajans (13), privadamente, de haber obtenido bue-

nos resultados por adición del nitrato de lantano para coagular el sol de ioduro de plata, poco antes de llegar a la precipitación total de ioduro.

Finalmente Kocsis, Zader y Kallos (14) en *medio neutro* y con tioflavina S (indicador fluorescente) valoran I^- y Cl^- juntos bajo la luz Wood.

Este indicador es el único conocido, con anterioridad a los que presentamos en este trabajo, que vira sucesivamente y en la misma muestra, acusando la precipitación total de los I^- primero, y de los Cl^- después. Ello no obstante requiere un *aparato de luz Wood, un medio neutro* y su viraje no es por cambio de color sino de intensidad de la tonalidad azul. Así, una vez que ha tenido lugar la precipitación total del I^- de la mezcla, el color azul vivo del indicador cambia a azul claro.

Y, al final cuando todo el Cl^- precipita, se extingue dicho color. Este método permite valorar I^- en su mezcla con un 80 % de Cl^- (referido a $I^- + Cl^-$).

Decía Fajans en su obra (15) «...Ningún indicador de adsorción se ha encontrado hasta hoy para la valoración de I^- en presencia de Br^- , o de Br^- en presencia de Cl^- ...».

Efectivamente, el empleo por Kolthoff (16) del *sistema indicador iodo-almidón* capaz para determinar ioduros en presencia de cloruros con un contenido máximo en Cl^- del 20 %, sólo permitía la volumetría hasta un porcentaje del 3 % en bromuro.

Posteriormente el mismo Kolthoff (17) hace la volumetría en presencia de carbonato amónico, lo que le permite llegar a valorar el I^- de mezclas de $I^- + Cl^-$ con un contenido en Cl^- del 90 %, y I^- en mezclas de $I^- + Br^-$ con una riqueza en Br^- \geq del 70 %. Esto último le permite afirmar (17) que es la única determinación argentométrica de ioduro que se conoce (aparte de la potenciométrica), que pueda realizarse en presencia de cantidades tan grandes de cloruro o bromuro. Como puede apreciarse, el medio es débilmente alcalino, y según propia afirmación, la concentración absoluta de ioduro no deberá ser más diluída de 0,05 n. pues ya para valores de $[I^-]$ del orden 0,01 n, los errores pueden alcanzar un 10 %. Por otra parte, el conocimiento de la cantidad de Cl^- requiere el uso de otro indicador, por ejemplo, la fluorescencia, que con otra toma de muestra puede darnos la cantidad total de $I^- + Cl^-$, o de $I^- + Br^-$.

La suma total de los haluros, sin acuse particular para cada uno de ellos, es materia más corriente en la bibliografía; pero esto tiene menos interés, como puede comprenderse. Así Kolthoff (18) utiliza el *azul de bromofenol* para $I^- + Cl^-$ en medio de 0,1 n en ácido acético; y Berry (19) emplea la tartracina para el mismo fin.

Finalmente, el trabajo de Kocsis y colaboradores (14), constituye a nuestro modo de ver, lo más interesante hasta ahora hecho para mez-

clas $I^- + Br^-$. Utiliza la tioflavina S para acusar el primer viraje correspondiente a la precipitación del I^- ; y añadiendo enseguida, fluoresceína a la misma muestra; marcará éste indicador el p. e. correspondiente a la precipitación de los Cl^- . Este método no puede aplicarse más que a un medio neutro y permite valorar I^- , según los autores, aunque la concentración en bromuro (referido a $I^- + Br^-$) alcance un 80 %.



III

LOS SISTEMAS INDICADORES DE OXI-ADSORCION

Este tipo de indicadores fué dado a conocer hace años por la escuela de del Campo (20) utilizando el sistema Cu^{+2} -bencidina.

Continuado por Sierra y colaboradores (21) en Murcia, y por Buriel (22) y colaboradores en Madrid, ha atraído recientemente la atención de R. Belcher y J. Nutten (23) quienes utilizando dos nuevos derivados de la bencidina, la 3-metilbencidina y la 3-3'-dietilbencidina en presencia de Cu^{+2} , siguen teórica y prácticamente las primitivas orientaciones de aquellos, a cuyos trabajos se refieren, y consiguen aumentar más aún la sensibilidad de los virajes en las determinaciones de Ag^+ con haluros. Mas, iguales características de irreversibilidad (no se pueden utilizar los sistemas Cu^{+2} -bencidina para la determinación inversa de haluros con Ag^+), falta de resistencia a la acidez, e incapacidad de poder utilizarse con cloruros, muestran los sistemas Cu^{+2} -3-metilbencidina y Cu^{+2} -3-3' dietilbencidina de Belcher.

El empleo por nosotros de otros sistemas *oxidante-base* con oxidantes distintos a los Cu^{+2} y no sólo con la bencidina, sino con sus derivados la tolidina y la dianisidina, ha permitido que superemos aquellas dificultades señaladas, lográndose, con las mismas bases bencidínicas, obtener indicadores más sensibles fuertemente ácido-resistentes, y absolutamente reversibles.

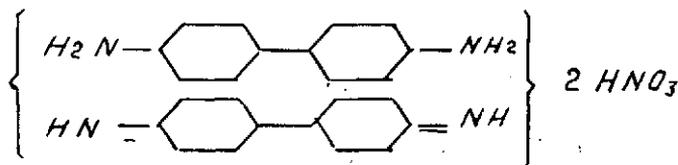
Nos ha parecido, pues, más conveniente, exponer previamente los fundamentos teóricos relativos al mecanismo de los indicadores de oxi-adsorción con el conocimiento que de él se tiene en el estado actual de nuestras últimas investigaciones.

Esto es tanto más obligado, por cuanto la introducción de nuevos sistemas con bases, además de las bencidínicas, nos impone la necesidad

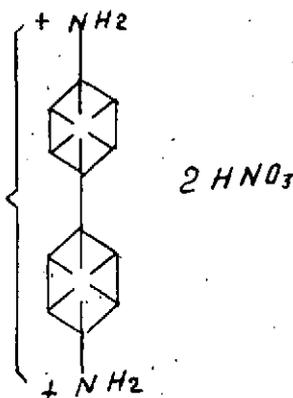
de justificar, siquiera sea someramente, los títulos de los múltiples sistemas oxidante-base que vamos a conocer, algunos de los cuales damos en este trabajo.

El fenómeno de la oxi-adsorción puede referirse al siguiente experimento típico:

Si sobre unas gotas de disolución de bencidina se dejan caer otras de alumbre férrico, se obtiene una coloración azul o azul violeta; en efecto, como los potenciales de oxidación de la base y del Fe^{+3} son del mismo orden ($\text{Fe}^{+3} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$ 0,78 v. y $\text{Bzd} - 2e \rightleftharpoons$ forma oxidada de la bencidina \approx 0,92 v.), la base se oxida por los iones Fe^{+3} dando la semiquinona, o radical coloreado correspondiente (se produce la oxidación a pesar de ser inferior el potencial de los Fe^{+3} por la insolubilidad de la forma oxidada de la bencidina). Tanto con la forma clásica merqui-noide:



como si admitimos la estructura semiquinona (o de radical libre) de Michaelis



el colorante, así formado es de tipo básico.

Si aumentamos ahora el potencial de oxidación de la base haciendo al medio ácido, por adición de nítrico antes de agregarle los Fe^{+3} , éstos no pueden ya oxidar a la bencidina y el medio no tomará color azul. Es lo que verifica la experiencia.

Si el experimento se repite agregando a la bencidina disolución de

bromuro potásico, idénticos hechos se reproducen. Mas si se deja caer, gota a gota disolución de nitrato de plata, el bromuro argéntico que precipita con su color amarillento claro, bien pronto se obscurece y colorea en azul, aunque el medio sea fuertemente ácido. Todo ocurre como si la presencia del haluro argéntico precipitado hubiese determinado un descenso del potencial de oxidación de la base. No es esto lo que ocurre, sino simplemente un desplazamiento del equilibrio redox $Bzd-2e \rightleftharpoons Bzd$ hacia la derecha por ser retirado del medio, el compuesto bencidinico oxidado por una intensa adsorción originada por el bromuro argéntico que va precipitando. Esto es una oxi-adsorción.

Si se sigue agregando Ag^+ , el colorante, dada su naturaleza básica, será expulsado en cuanto sobrepasado el punto de equivalencia quede Ag^+ libre. Y es lo que ocurre aunque el medio no resulta azul, sino amarillo-verdoso intenso, por ser éste el color que toma el colorante disuelto en nítrico. Esta será una argentometría con indicador de oxi-adsorción.

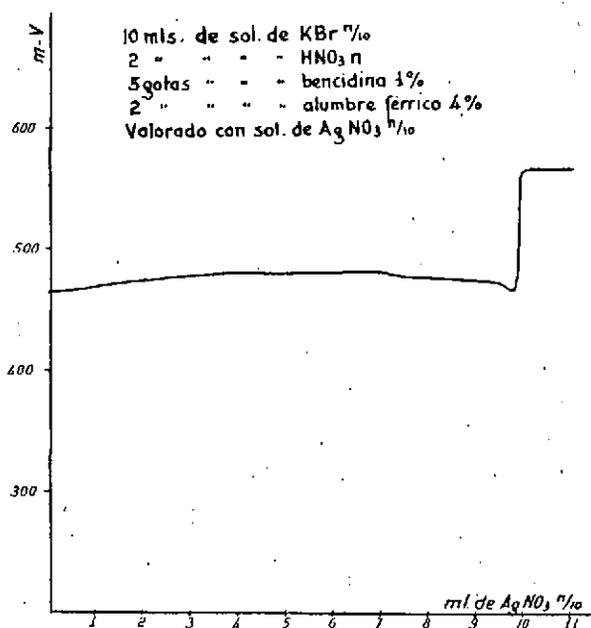
Si el oxidante poseyera un potencial de oxidación más alto que el del Fe^{+3} , antes de empezar las argentometrías ya tendríamos el colorante formado; y su comportamiento sería el clásico de cualquier otro indicador de adsorción.

De todo esto cualquiera puede inferir que con una determinada base el papel del oxidante es meramente la oxidación, sin ninguna otra acción peculiar. Lo que no está de acuerdo con la experiencia que, demuestra que, además de hechos comunes, presenta cada oxidante características propias que determinan sensibilidad de virajes distinta, diferente resistencia a la acidez, e incluso distintos límites válidos de dilución.

Las gráficas 1, 2, 3 y 4 muestran la evolución del potencial redox del medio (electrodo indicador de platino y calomel normal de comparación), a lo largo de la precipitación del $AgBr$ en presencia de los sistemas Fe^{+3} -bencidina, Au^{+3} -bencidina, vanadato-bencidina y bromato-bencidina respectivamente, confirman claramente las diferencias de comportamiento que en las volumetrías se observan y que deben atribuirse no sólo a las diferencias de potencial redox, sino también en gran parte a la diferente capacidad fotosensibilizadora de los distintos iones oxidantes.

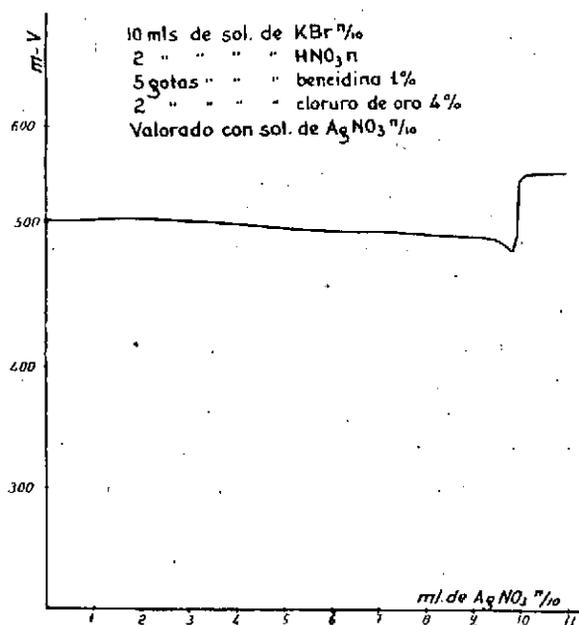
La gráfica 5 corresponde (24) a la marcha de la precipitación, en medio nítrico, sin que se haya agregado ningún sistema indicador; la presentamos para que puedan establecerse las debidas comparaciones.

| mls. | AgNO_3 ‰ | m-V |
|-------|-------------------|-------|
| 0,00 | | 464 |
| 1 | | 469 |
| 3 | | 478 |
| 5 | | 480 |
| 7 | | 480,5 |
| 8 | | 475 |
| 9 | | 475 |
| 9,50 | | 473,5 |
| 9,61 | | 471 |
| 9,72 | | 469 |
| 9,77 | | 469,5 |
| 9,80 | | 469 |
| 9,83 | | 470,5 |
| 9,87 | | 483 |
| 9,90 | | 538 |
| 9,94 | | 562 |
| 9,98 | | 566 |
| 10,10 | | 567,5 |
| 10,50 | | 568 |
| 11,00 | | 568 |



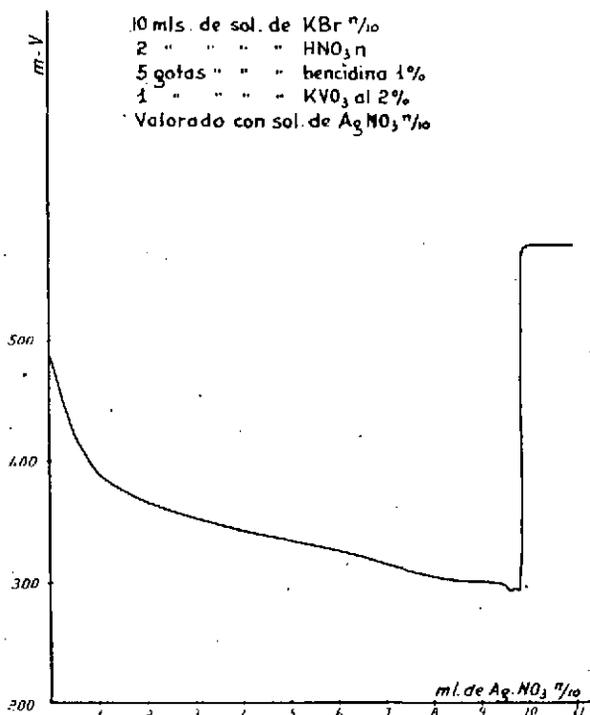
Gráfica 1

| mls. | AgNO_3 ‰ | m-V |
|-------|-------------------|-------|
| 0,00 | | 520 |
| 1 | | 522 |
| 3 | | 526,5 |
| 5 | | 516 |
| 7 | | 514 |
| 8 | | 510,5 |
| 9 | | 509 |
| 9,50 | | 507 |
| 9,61 | | 503 |
| 9,73 | | 501 |
| 9,76 | | 499 |
| 9,80 | | 495,5 |
| 9,83 | | 494,5 |
| 9,87 | | 501 |
| 9,90 | | 504 |
| 9,94 | | 518 |
| 9,97 | | 550 |
| 10,00 | | 555,5 |
| 10,12 | | 559 |
| 10,50 | | 561 |
| 11,00 | | 561 |



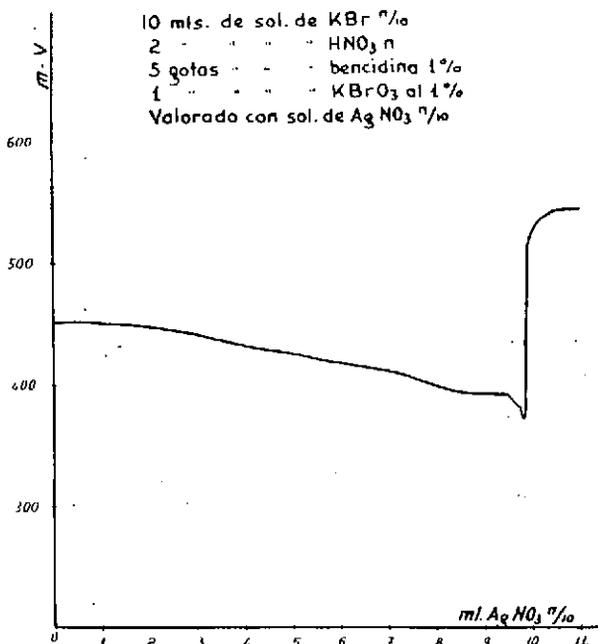
Gráfica 2

| mls. | $AgNO_3$ ‰ | m-V |
|-------|------------|-------|
| 0,00 | | 486 |
| 1,00 | | 390 |
| 3,00 | | 352 |
| 5,00 | | 334 |
| 7,00 | | 314 |
| 8,00 | | 303 |
| 9,00 | | 297,5 |
| 9,50 | | 295 |
| 9,60 | | 291 |
| 9,71 | | 293 |
| 9,75 | | 291,5 |
| 9,80 | | 291 |
| 9,85 | | 304 |
| 9,90 | | 347 |
| 9,95 | | 555 |
| 10,00 | | 568 |
| 10,05 | | 576 |
| 10,10 | | 577 |
| 11,00 | | 577 |



Gráfica 3

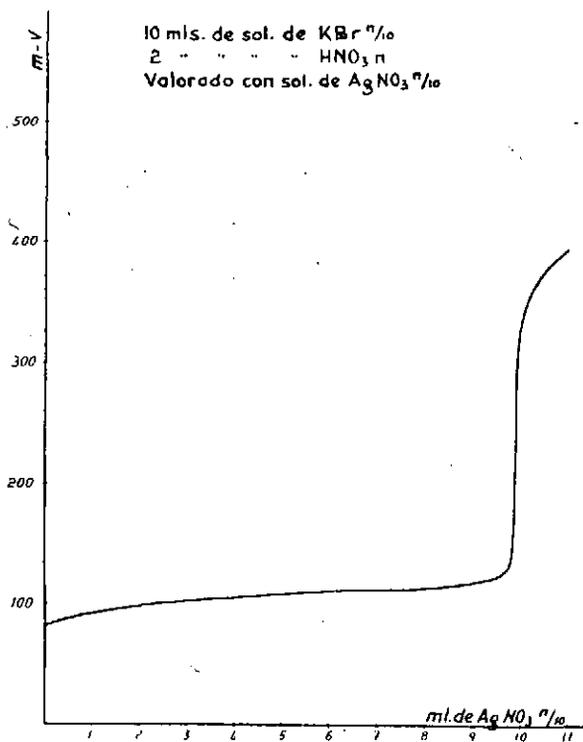
| mls. | $AgNO_3$ ‰ | m-V |
|-------|------------|-------|
| 0,00 | | 450 |
| 1 | | 450 |
| 3 | | 441 |
| 5 | | 425 |
| 7 | | 411 |
| 8 | | 399 |
| 9 | | 392 |
| 9,50 | | 391 |
| 9,62 | | 384 |
| 9,74 | | 381 |
| 9,78 | | 372,5 |
| 9,81 | | 371 |
| 9,85 | | 380 |
| 9,88 | | 434 |
| 9,91 | | 484 |
| 9,95 | | 513 |
| 10,00 | | 520,5 |
| 10,10 | | 530,5 |
| 10,50 | | 541 |
| 11,00 | | 542,5 |



Gráfica 4



| mls. | $\text{AgNO}_3 \text{ } \%$ | m-V |
|-------|-----------------------------|-------|
| 0.00 | " | 81 |
| 1.00 | " | 91.5 |
| 3.00 | " | 102 |
| 5.00 | " | 108 |
| 7.00 | " | 112 |
| 8.00 | " | 113 |
| 9.00 | " | 118 |
| 9.50 | " | 123 |
| 9.61 | " | 124.5 |
| 9.72 | " | 129 |
| 9.75 | " | 130 |
| 9.80 | " | 132 |
| 9.83 | " | 137.5 |
| 9.87 | " | 160.5 |
| 9.90 | " | 206 |
| 9.93 | " | 299 |
| 9.97 | " | 315 |
| 10.00 | " | 327 |
| 10.10 | " | 346.5 |
| 10.50 | " | 377 |
| 11.00 | " | 394 |



Gráfica 5.

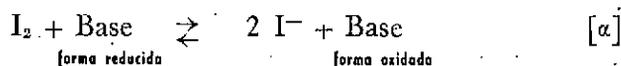
IV

LOS SISTEMAS VANADATO-O-TOLIDINA Y VANADATO-O-DIANISIDINA EN LAS ARGENTOMETRIAS DE Cl^- , Br^- , I^- Y CNS^- CON Ag^+ , Y A LA INVERSA

Cuando el problema es de Cl^- , Br^- o CNS^- , el colorante está formado, desde el primer instante, por ser el potencial de oxidación del oxidante ($\text{VO}_3^+ + 2 \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{VO}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \approx 1 \text{ v.}$), en el medio ácido empleado, superior al de la base ($\approx 0,815 \text{ v.}$ para la o-dianisidina y $0,873$ para la o-tolidina), e inferior al de oxidación del haluro. Por tal motivo el comportamiento de estos sistemas responde al mecanismo usual de cualquier indicador de adsorción. Ello no obstante, aparte de su poder oxidante, el vanadato imprime su característica especial que puede comprobarse en la parte experimental que sigue; por lo que si se utiliza en su lugar, como oxidante el Au^{+3} , de potencial muy análogo ($\text{Au Cl}_4^- + 2 e \rightleftharpoons \text{Au Cl}_2^- + 2 \text{Cl}^- \approx 0,95 \text{ v.}$ o $\text{Au Cl}_4^- + 2 e \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 4 \text{Cl}^- \approx 1,00 \text{ v.}$), al vanadato, los resultados, pese a que podía esperarse fuesen análogos, son incomparablemente inferiores a los conseguidos con los sistemas que se estudian en este capítulo, y a los que se consiguen con los sistemas Fe^{+3} -bencidina; Fe^{+3} -o-tolidina, o Fe^{+3} -o-dianisidina que ya figuran en la bibliografía (21).

Cuando el problema es un ioduro el vanadato le oxidará antes que a la base, debido a tener el sistema $\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ un potencial normal ($0,62 \text{ v.}$) inferior al de la o-tolidina, u o-dianisidina. Debería ahora hablarse, con más propiedad, de sistema iodo-o-tolidina o iodo-o-dianisidina; pero la experiencia confirma una mayor influencia fotosensibilizadora, quizás porque en este caso, y no en aquél, quedan iones VO^{+2} libres.

Mas, sea lo que fuere, la presencia de los I^- disminuye el potencial redox del medio (sistema I_2/I^-), máxime a un pH bajo, que es como se opera, por lo que la base no será oxidada. El medio conservará el color amarillo propio del Ag I, que se forma según se va agregando el reactivo Ag^+ sobre la muestra del ioduro, y sólo un instante antes, casi en el punto de equivalencia, el aumento del potencial redox del medio debido a la disminución de la concentración de I^- , alcanzará un valor suficiente, aunque siempre inferior a los potenciales de oxidación de la o-tolidina y o-dianisidina, con lo que la base puede oxidarse con tal que el equilibrio



pueda desplazarse hacia la derecha por la eliminación de la forma oxidada que va siendo eliminada del medio por la fuerte adsorción del haluro. Efectivamente, es en este momento cuando el Ag I se colorea en azul o violeta.

En este caso, los sistemas indicadores vanadato-o-tolidina y vanadato-o-dianisidina funcionan según el mecanismo de oxi-adsorción. La adición de una gota de la disolución de los iones Ag^+ , por ser de la misma carga realizará la expulsión, al medio, del colorante básico, tan tardíamente separado de él.

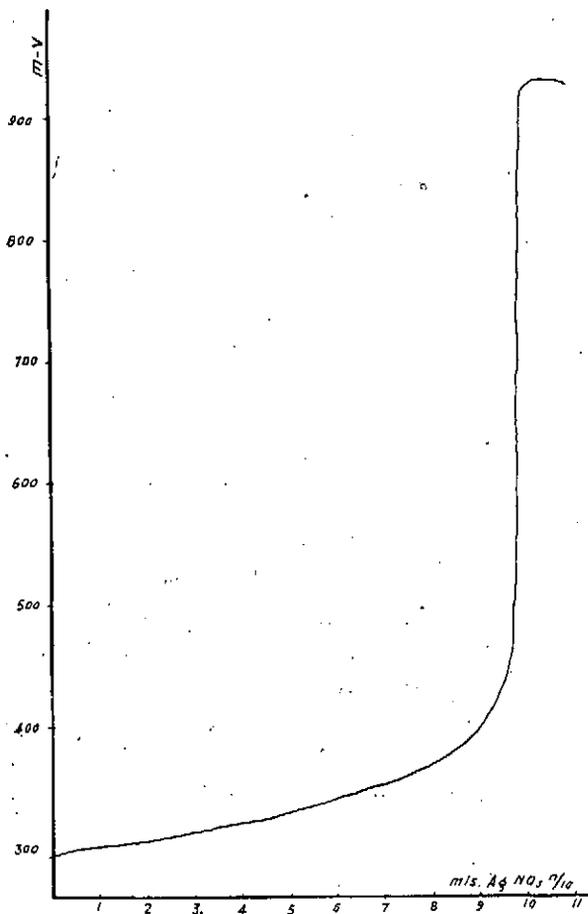
La gráfica 6, que hemos obtenido, es la clásica del sistema iodo-ioduro, aunque, como puede verse, se ha preparado por adición al I^- de una gota de disolución de vanadato potásico al 2 %. La gráfica 7 muestra la evolución redox, a lo largo de su precipitación, de un medio que contiene ioduro en presencia de vanadato y bencidina, que resulta similar, aparte de la magnitud del salto potenciométrico a las que se obtienen con o-tolidina y o-dianisidina.

Comparando ambas curvas, se destaca enseguida que en el punto de equivalencia hay una menor elevación del potencial del medio en la que lleva la base; lo que se debe a la retención, por adsorción del compuesto de oxidación que se forma, que determina la reducción del potencial del medio. Es muy notable, y lo presenta siempre un pequeño codo C o punto angular, un poco antes casi en el p. e., que marca exactamente el momento de desplazamiento hacia la derecha del equilibrio de la reacción redox (α) por la adsorción por la fase sólida, es decir, el comienzo de la oxi-adsorción.

Desde el punto de vista práctico, diremos aquí con carácter general que la comparación entre los distintos sistemas indicadores y haluros respecto a los valores numéricos ha demostrado siempre que las diferencias entre sí no superan al 1 % de error.

10mts de sol. de KI %
 2 " " " " HNO₃ n
 1 " " " " KVO₃ al 2%
 Valorado con sol de Ag NO₃ %

| <u>mts.</u> | <u>m. V</u> |
|---------------------------|-------------|
| 0.00 Ag NO ₃ % | 293 |
| 1.00 " " " | 299 |
| 3.00 " " " | 312 |
| 5.00 " " " | 328.5 |
| 7.00 " " " | 351 |
| 8.00 " " " | 367.5 |
| 9.00 " " " | 397 |
| 9.50 " " " | 432 |
| 9.62 " " " | 445.5 |
| 9.72 " " " | 471 |
| 9.77 " " " | 493 |
| 9.80 " " " | 541.5 |
| 9.85 " " " | 543.5 |
| 9.90 " " " | 854 |
| 9.92 " " " | 899 |
| 10.00 " " " | 921 |
| 10.10 " " " | 927 |
| 10.50 " " " | 932.5 |
| 11.00 " " " | 926 |

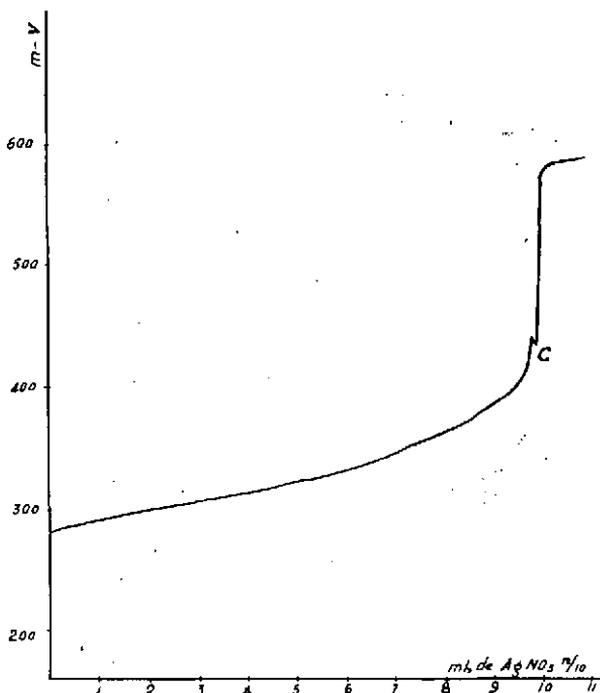


Gráfica 6



10 mls. de sol. de KI $\frac{1}{10}$
 2 " " " " HNO_3
 5 gobs " " " " bencidina 1%
 1 " " " " KVO_3 dil 2%
 Valorado con sol. de $AgNO_3$ $\frac{1}{10}$

| mls | m-V |
|----------------------------------|-------|
| 0.00 mls $AgNO_3$ $\frac{1}{10}$ | 282 |
| 1.00 " " " " | 292 |
| 3.00 " " " " | 305 |
| 5.00 " " " " | 321 |
| 7.00 " " " " | 344.5 |
| 8.00 " " " " | 360 |
| 9.00 " " " " | 393 |
| 9.50 " " " " | 399 |
| 9.60 " " " " | 405 |
| 9.70 " " " " | 411 |
| 9.73 " " " " | 417 |
| 9.76 " " " " | 426 |
| 9.80 " " " " | 435 |
| 9.83 " " " " | 441 |
| 9.88 " " " " | 434.5 |
| 9.92 " " " " | 431.5 |
| 9.95 " " " " | 468 |
| 10.00 " " " " | 564 |
| 10.03 " " " " | 576 |
| 10.10 " " " " | 579 |
| 10.50 " " " " | 584 |
| 11.00 " " " " | 588.5 |



Gráfica 7

De todos modos hemos de recomendar que el contraste del reactivo valorante se haga siempre contra el haluro para el que haya de utilizarse, y con el sistema indicador que se vaya a emplear.

Finalmente hemos de manifestar que los dos sistemas indicadores en cuestión aunque son muy útiles para las argentometrías de los haluros separados no nos han dado muy buenos resultados, hasta ahora, para las valoraciones de las mezclas de haluros.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de AgNO_3 n/10.—La cual se valora gravimétricamente contra Cl^- . A partir de esta disolución, se prepararon otras, por dilución, de concentración n/100 y n/1000.

Disolución de KCl n/10.—Que se contrasta utilizando el sistema vanadato-o-dianisidina como se recomienda en este trabajo.

Disolución de NaBr /10.—Contrastada por el mismo procedimiento que el anterior. Las disoluciones de concentración n/100 y n/1000 se preparan a partir de aquella por dilución.

Disolución de KI n/10.—Tanto el contraste de esta disolución, como la preparación de las de concentración n/100 y n/1000 se hace de la misma forma que para la de Na Br n/10.

Disolución de $\text{NH}_4 \text{CNS}$ /10.—Contrastada igual que las anteriores.

Disolución de o-tolidina al 1 %.—Se prepara disolviendo 1 gr de la base en alcohol de 95° hasta completar un volumen de 99 mls y añadiendo después 1 ml de ácido acético glacial.

Disolución de o-dianisidina al 1 %.—Preparada de la misma forma que la anterior.

Disolución de meta-vanadato potásico al 2 %.—Preparada disolviendo 2 gr de meta-vanadato potásico Merck en agua bidestilada hasta completar 100 mls. Las disoluciones 1 % y 0,1 %, que también se utilizaron, se prepararon por dilución de la primera.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl^-

La disolución de cloruro colocada en un vaso se diluye con un volumen igual de agua, añadiendo después el ácido nítrico, una gota de vanadato potásico al 1 % y 5 gotas de la base al 1 %, siendo éstas las cantidades que se encontraron ser las más convenientes.

En estos sistemas es imprescindible, para poder realizar la valoración la presencia de HNO_3 , al menos, en un volumen mínimo de 0,5 ml de ácido normal en 25 mls de muestra de problema.

Una vez preparada la disolución de esta forma, se procede a la valoración del Cl^- por adición de la disolución de AgNO_3 n/10, teniendo en cuenta que es conveniente mantener una fuerte agitación durante la misma, como es usual en los indicadores de este tipo.

Sistema vanadato-o-tolidina.—Al comenzar la valoración, la disolución es de color amarillo intenso debido a la acción del vanadato sobre la o-tolidina, este color empieza a decolorarse por quedar retenido el colorante sobre la fase sólida según va precipitando, de aquí resulta que el conjunto agitado, en un principio amarillo, pasa enseguida a violeta, que se intensifica a lo largo de la valoración.

Se observa que en el lugar, donde inciden las gotas de reactivo, en la disolución a valorar, aparece una estela amarilla sobre el fondo de la nube blanca de

cloruro de plata últimamente formado que desaparece por agitación. El viraje consiste en que, el conjunto agitado, pasa de violeta a amarillo, notándose que tiene lugar una decoloración parcial del precipitado y que el líquido sobrenadante toma coloración amarilla intensa, al mismo tiempo que tiene lugar la coagulación completa del precipitado.

Con este sistema la máxima resistencia a la acidez es la correspondiente a un medio 1,4 n en HNO_3 .

Sistema vanadato-o-dianisidina.—El colorante previo de color rojo, se absorbe en tono azul-verdoso por el precipitado de cloruro de plata formado, quedando la disolución de un leve tono rosado. En el punto de equivalencia, el color del conjunto agitado pasa de azul a rojo, quedando el precipitado de color gris claro y el líquido rojo intenso.

La máxima resistencia a la acidez fué la correspondiente a un medio 1 n en HNO_3 .

Como norma general, al aumentar la acidez, se disminuye la sensibilidad de viraje.

A continuación se acompañan las tablas números 1 y 2, en donde pueden verse los resultados de las volumetrías realizadas, pudiendo observarse que los valores obtenidos dan lugar a errores muy pequeños, lo que indica la bondad del método.

TABLA I

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de KCl n/10 f= 0,984 puesto mls | Dis de AgNO ₃ n/10 f= 0,985 mls | Cl ⁻ puesto gr | Cl ⁻ encon- trado gr | Error aprox. % |
|-------------|--|--------------------------------|------------------------------|--|---|---------------------------------|--|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% mls | Dis. de o-tolidina gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,00 | 0,0174 | 0,0174 | 0,00 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,95 | 0,0698 | 0,0696 | -0,29 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,95 | 0,0872 | 0,0870 | -0,23 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,95 | 0,0349 | 0,0347 | -0,57 |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 |
| 13 | 1 | 5 | 3 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |

TABLA II

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de KCl n/10 f= 0,984 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,985 gastado mls | Cl ⁻ puesto grs | Cl ⁻ encon- trado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|-----------------------------|--|--|----------------------------------|---|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de o-dianisi- dina al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,00 | 0,0174 | 0,0174 | 0,00 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,95 | 0,0698 | 0,0696 | -0,29 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,98 | 0,0872 | 0,0871 | -0,12 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,02 | 0,0349 | 0,0350 | +0,29 |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | -0,29 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,02 | 0,0349 | 0,0350 | +0,29 |

Valoración de Br⁻

Las muestras se preparan igual que en la valoración de Cl⁻ para disoluciones n/10; en el caso de muestras de concentración n/100 y n/1000 no se diluyen y las cantidades de indicador son, una gota de vanadato al 1 % y 3 de la base correspondiente para aquellas; y de 3 gotas de vanadato al 0,1 % y 1 de la base para las últimas, utilizándose, para estas muestras, disoluciones de AgNO₃ de la misma concentración.

Sistema vanadato-o-tolidina.—La marcha es completamente análoga a la de los cloruros con el mismo sistema, con la única diferencia de que los colores obtenidos son más limpios y los virajes más netos.

Con este sistema se han podido valorar muestras de una concentración de n/1000 siempre que la acidez no sea superior a la correspondiente n/40 en ácido nítrico.

La máxima acidez que resiste, en muestras n/10, es la correspondiente a un medio 2,2 n en HNO₃.

Sistema vanadato-o-dianisidina.—Los fenómenos que ocurren con este indicador, en el caso de los bromuros, son en todo análogos, a los que se observan, con el mismo, en la valoración de los cloruros.

La disolución de las muestras y la resistencia a la acidez es aproximadamente igual que para el sistema vanadato-o-tolidina, si bien los virajes son más vistosos, porque en este caso el cambio azul a rojo, del sistema que nos ocupa, es más manifiesto que el de violeta a amarillo de este último.

Como al final de cada valoración, acompañamos las tablas números 3 y 4 en que se consignan los valores que se han obtenido en las volumetrías correspondientes.

TABLA III

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de NaBr n/10 f= 0,9808 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,9850 gastado mls | Br ⁻ puesto grs | Br ⁻ encon- trado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|---|-----------------------------|--|---|----------------------------------|---|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de o-tolidi- na al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 4,97 | 0,0392 | 0,0391 | - 0,26 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,97 | 0,0784 | 0,0785 | + 0,13 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,92 | 0,1568 | 0,1568 | + 0,00 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,90 | 0,1950 | 0,1960 | + 0,05 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | - 0,13 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | - 0,13 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | + 0,13 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | + 0,13 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | - 0,13 |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | + 0,13 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | + 0,13 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | + 0,13 |
| 13 | 1 | 5 | 3 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | - 0,13 |
| | | | HNO ₃ n/1 | n/100 f= 0,9968 | n/100 | Grs x 10 | Grs x 10 | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,05 | 0,0398 | 0,0397 | - 0,25 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,08 | 0,0797 | 0,0793 | - 0,50 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,15 | 0,1593 | 0,1586 | - 0,44 |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,20 | 0,1991 | 0,1983 | - 0,40 |
| 18 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | - 0,25 |
| 19 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,08 | 0,0797 | 0,0793 | - 0,50 |
| 20 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,05 | 0,0797 | 0,0791 | - 0,75 |
| 21 | 1 | 3 | 5 | 10 | 10,05 | 0,0797 | 0,0791 | - 0,75 |
| 22 | 1 | 3 | 10 | 10 | 10,07 | 0,0797 | 0,0793 | - 0,50 |

TABLA III (Continuación)

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ conc. mls | Dis. de NaBr n/100 f= 0,9968 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/100 f= 0,9850 gastado mls | Br ⁻ puesto grs x 10 | Br ⁻ encon- trado grs x 10 | Error aprox. % |
|-------------|---|--|-------------------------------|---|--|---------------------------------------|--|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1 % gotas | Dis. de o-tolidi- na al 1 % gotas | | | | | | |
| 23 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,07 | 0,0797 | 0,0793 | -0,50 |
| 24 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,02 | 0,0797 | 0,0789 | -1,00 |
| | 0,1 % | | HNO ₃ n/1 | n/1000 f= 0,9968 | grs x 100 | grs x 100 | | |
| 25 | 3 | 1 | 0,5 | 5 | 5,05 | 0,0398 | 0,0397 | -0,25 |
| 26 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |
| 27 | 3 | 1 | 0,5 | 20 | 20,20 | 0,1593 | 0,1590 | -0,25 |
| 28 | 3 | 1 | 0,5 | 25 | 25,30 | 0,1991 | 0,1991 | 0,00 |
| 29 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |

TABLA IV

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de NaBr n/10 f= 0,9808 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,985 gastado mls | Br ⁻ puesto grs | Br ⁻ encon- trado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|--------------------------------|--|--|----------------------------------|---|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de o-dianisi- dina al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 4,97 | 0,0392 | 0,0391 | -0,26 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,97 | 0,1568 | 0,1572 | +0,25 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,92 | 0,2959 | 0,1961 | +0,10 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,97 | 0,0784 | 0,0785 | +0,13 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,97 | 0,0784 | 0,0785 | +0,13 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,00 | 0,0784 | 0,0787 | +0,38 |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,97 | 0,0784 | 0,0785 | +0,13 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,97 | 0,0784 | 0,0785 | +0,13 |
| 13 | 1 | 5 | 3 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 14 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,97 | 0,0784 | 0,0785 | +0,13 |
| | | | HNO ₃ n/1 | n/100 f= 0,9968 | n/100 | grs x 10 | grs x 10 | |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,07 | 0,0398 | 0,0399 | +0,25 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,05 | 0,0797 | 0,0791 | -0,75 |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,15 | 0,1593 | 0,1586 | -0,44 |
| 18 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,20 | 0,1991 | 0,1983 | -0,40 |
| 19 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,05 | 0,0797 | 0,0791 | -0,75 |
| 20 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |
| 21 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,05 | 0,0797 | 0,0791 | -0,75 |
| 22 | 1 | 3 | 5 | 10 | 10,05 | 0,0797 | 0,0791 | -0,75 |
| | | | | n/1000 | n/1000 | grs x 100 | grs x 100 | |
| 23 | 3 | 1 | 0,5 | 5 | 5,07 | 0,0398 | 0,0399 | +0,25 |
| 24 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 10,15 | 0,0797 | 0,0799 | +0,25 |
| 25 | 3 | 1 | 0,5 | 20 | 20,30 | 0,1593 | 0,1598 | +0,31 |
| 26 | 3 | 1 | 0,5 | 25 | 25,37 | 0,1991 | 0,1997 | +0,30 |
| 27 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 10,22 | 0,0797 | 0,0804 | +0,88 |
| 28 | 3 | 1 | 1 | 10 | 10,15 | 0,0797 | 0,0799 | +0,25 |
| 29 | 3 | 1 | 2 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |
| 30 | 3 | 1 | 3 | 10 | - | - | - | - |



Valoración de I^-

Las muestras se preparan igual y con las mismas cantidades que en el caso de bromuro.

Sistema vanadato-o-tolidina.—La disolución, en un principio amarilla, pasa, con la adición de Ag^+ a amarillo-verdosa, manteniéndose este color a lo largo de la valoración. El precipitado es amarillo y el líquido sobrenadante amarillo-verdoso. Cerca del punto de equivalencia se nota un oscurecimiento gradual, llegando a adquirir un tono pardo.

En el punto de equivalencia se observa un viraje brusco a amarillo intenso, quedando el precipitado grisáceo y el líquido amarillo.

Con las muestras diluidas al $n/100$ y $n/1000$ los fenómenos son los mismos pero más atenuados.

Al emplear HNO_3 conc. se observa que, al añadirle, la disolución tomaba un color amarillo, indicador de la oxidación del ioduro, lo cual fué confirmado en la valoración, ya que se obtuvieron números muy bajos como se puede observar en las experiencias núms. 10 y 11 de la tabla núm. 5

Sistema vanadato-o-dianisidina.—La marcha de la valoración fué similar, en cuanto a color del precipitado y de la disolución a la del sistema anterior, con la diferencia que la estela producida por las gotas de la disolución de $AgNO_3$ al caer sobre la muestra son rojas, para este sistema, en vez de amarillas, como eran en aquel. En el punto de equivalencia se produce un viraje brusco y neto a rojo, quedando el precipitado gris perla y el líquido rojo oscuro.

En cuanto a diluciones alcanzadas y su resistencia a la acidez es completamente análoga a dicho sistema vanadato-o-tolidina, aunque para muestras de concentración $n/100$ y $n/1000$ la resistencia es mayor en el sistema que nos ocupa.

TABLA V

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de KI n 10 f=0,9817 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,985 mls | I ⁻ puesto grs | I ⁻ encon- trado grs | Error aprox. % | |
|-------------|---|--|--------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|--|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1 % gotas | Dis. de o-tolidi- na al 1 % gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 4,95 | 0,0623 | 0,0619 | -0,64 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | -0,16 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,85 | 0,2492 | 0,2481 | -0,14 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,90 | 0,3115 | 0,3113 | -0,06 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,00 | 0,1246 | 0,1250 | +0,32 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,90 | 0,1246 | 0,1238 | -0,64 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,92 | 0,1246 | 0,1240 | -0,48 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | -0,16 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,92 | 0,1246 | 0,1240 | -0,48 | |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | -1,20 | |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | -1,20 | |
| | 1 % | | HNO ₃ n/1 | | n/100 f=0,9817 | n/100 f=0,985 | grs x 10 | grs x 10 | |
| 12 | 1 | 3 | 1 | 5 | 4,95 | 0,0623 | 0,0619 | -0,64 | |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | -0,16 | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 20 | 19,92 | 0,2492 | 0,2490 | -0,08 | |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 25 | 24,87 | 0,3115 | 0,3109 | -0,19 | |
| 16 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | -0,16 | |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,90 | 0,1246 | 0,1238 | -0,64 | |
| 18 | 1 | 3 | 2 | 10 | 9,92 | 0,1246 | 0,1240 | -0,48 | |
| 19 | 1 | 3 | 5 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | -0,16 | |
| | 0,1 % | | | n/1000 f=0,9667 | n/1000 f=0,985 | grs x 10 | grs x 100 | | |
| 20 | 3 | 1 | 0,5 | 5 | 4,88 | 0,0613 | 0,0610 | -0,49 | |
| 21 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 9,90 | 0,1227 | 0,1237 | +0,81 | |
| 22 | 3 | 1 | 0,5 | 20 | 19,95 | 0,2454 | 0,2444 | -0,41 | |
| 23 | 3 | 1 | 0,5 | 25 | 24,43 | 0,3067 | 0,3054 | -0,42 | |
| 24 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 9,85 | 0,1227 | 0,1231 | +0,33 | |
| 25 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 26 | 3 | 1 | 1 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |

TABLA VI

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/l mls | Dis de KI n/10 f=0,9817 puesto mls | Dis de AgNO ₃ n/10 f=0,985 gastado mls | I- puesto grs | I- encontrado grs | Error aprox. % |
|----------|---|--|--------------------------------|--|--|---------------------|-------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1 % gotas | Dis. de o- dianisidi- na al 1 % gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,00 | 0,0623 | 0,0625 | +0,32 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,1246 | 0,1247 | +0,08 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,00 | 0,2492 | 0,2500 | +0,32 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,00 | 0,3115 | 0,3125 | +0,32 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,98 | 0,1246 | 0,1247 | +0,08 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,1246 | 0,1250 | +0,32 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,1246 | 0,1250 | +0,32 |
| 8 | 1 | 5 | 3 | 10 | 10,05 | 0,1246 | 0,1256 | +0,80 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,00 | 0,1246 | 0,1250 | +0,32 |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | -1,20 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | -1,20 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | -1,20 |
| | | | | n/100 | n/100 | grs x 10 | grs x 10 | |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 5 | 4,95 | 0,0623 | 0,0619 | -0,64 |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | -0,16 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 20 | 19,95 | 0,2492 | 0,2492 | +0,08 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 25 | 24,87 | 0,3115 | 0,3109 | -0,19 |
| 17 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,90 | 0,1246 | 0,1238 | -0,64 |
| 18 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,92 | 0,1246 | 0,1240 | -0,48 |
| 19 | 1 | 3 | 2 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | -0,16 |
| 20 | 1 | 3 | 5 | 10 | 9,98 | 0,1246 | 0,1247 | +0,08 |
| 21 | 1 | 3 | 10 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | -1,20 |
| | | | | n 1000 f= 0,9667 | n 1000 f= 0,985 | grs x 100 | grs x 100 | |
| 22 | 3 | 1 | 0,5 | 5 | 4,90 | 0,0613 | 0,0612 | -0,16 |
| 23 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 |
| 24 | 3 | 1 | 0,5 | 20 | 19,65 | 0,2454 | 0,2456 | +0,08 |
| 25 | 3 | 1 | 0,5 | 25 | 24,55 | 0,3067 | 0,3069 | +0,07 |
| 26 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 9,90 | 0,1227 | 0,1257 | +0,81 |
| 27 | 3 | 1 | 1 | 10 | 9,90 | 0,1227 | 0,1257 | +0,81 |
| 28 | 3 | 1 | 2 | 10 | 9,90 | 0,1227 | 0,1257 | +0,81 |

NUEVAS ARGENTOMETRIAS DE MEZCLAS DE HALÓGENOS...



Valoración de CNS⁻

Las muestras se preparan exactamente igual que en el caso de la valoración de los cloruros.

Sistema vanadato-o-tolidina.—Los fenómenos que ocurren son en todo análogos al caso de valoración de cloruros, siendo iguales los colores que se obtienen, sin embargo la nitidez del viraje no es tan manifiesta que con aquellos.

Siendo la máxima resistencia a la acidez la correspondiente a un medio de 0,5 n en HNO₃.

Sistema vanadato-o-dianisidina.—En este sistema los colores y forma del viraje son completamente análogos al caso de valoración de cloruros, pero se observa una menor precisión en el viraje, apreciándose, que cuando la acidez es superior 5 mls de HNO₃ n, correspondiente a un medio 0,2 n en HNO₃, ya no se puede determinar el punto de equivalencia, pues la coloración roja final se va obteniendo gradualmente.

Valoración de Ag⁺

La disolución de Ag⁺ se diluye con un volumen igual de agua o no se diluye, según se trate de problemas aproximadamente n/10, o n/100 respectivamente.

A continuación se añade el ácido nítrico y después el sistema indicador constituido por 5 gotas de la base al 1 % y una gota de vanadato potásico al 2 % en este orden, para las muestras n/10; y por 3 gotas de la base y 1 gota de vanadato potásico al 1 % para las muestras n/100.

La disolución adquiere un color amarillo intenso cuando se emplea el sistema vanadato-tolidina y rojo intenso cuando es el sistema vanadato-dianisidina.

Sistema vanadato-o-tolidina.—La valoración con Cl⁻, Br⁻ y CNS⁻ sigue una marcha completamente análoga, el conjunto agitado pasa de un color amarillo a violeta en el punto de equivalencia, el líquido que era amarillo, queda decolorado y el precipitado cambia de blanco grisáceo a violeta.

La acidez mínima necesaria para realizar estas volumétricas es la de 0,5 mls de HNO₃ n en 20 mls de muestra.

Haciendo la valoración con I⁻, se observa que el líquido es, como en las anteriores, amarillo intenso y el precipitado es también amarillo; el conjunto agitado es así mismo amarillo; en el punto de equivalencia este último pasa a amarillo-verdoso quedando el líquido completamente decolorado y el precipitado verdoso.

Sistema vanadato-o-dianisidina.—Como con el sistema anterior los fenómenos que ocurren durante la valoración con Cl⁻, Br⁻ y CNS⁻ son completamente análogos. El líquido sobrenadante es en un principio, de color rojo intenso, y el precipitado blanco-grisáceo, resultando el conjunto agitado de color rojo; en el punto de equivalencia éste pasa a azul; el líquido se decolora y el precipitado toma un tono azul.

En la valoración realizada con I⁻ el líquido es rojo y el precipitado de ioduro de plata, que se va formando a lo largo de aquella, es amarillo, por lo que el conjunto agitado va pasando de rojo a amarillento, y en el punto de equivalencia éste vira a amarillo-verdoso, el líquido se decolora y el precipitado es verdoso.

En las volumetrías realizadas se ha podido comprobar que se comporta mejor el sistema vanadato-o-tolidina que el vanadato-o-dianisidina, por la mayor precisión de sus virajes y resistir más acidez.

Con Br^- , I^- y CNS^- se ha conseguido valorar muestras $n/100$ y aunque el sistema más ácido-resistente resultó ser el vanadato-o-dianisidina valorado con ioduro, ya que alcanzó una acidez correspondiente a un medio 3,7 n en HNO_3 , sin embargo, recomendamos el empleo del sistema vanadato-o-tolidina con Br^- por ser sus virajes mucho más precisos que en todos los demás.

Como norma general, el aumento de la acidez perjudica la perfección del viraje, ya que dificulta la decoloración de la disolución, fuertemente coloreada al empezar la volumetría.



TABLA VII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de NH ₄ NCS n/10 f=0,962 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,985 mls | NCS ⁻ puesto grs | NCS ⁻ encontrado grs | Error aprox. % | |
|-------------|--|---|--------------------------------|--|--|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de o-tolidina al 1% gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 4,90 | 0,0279 | 0,0280 | +0,36 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,80 | 0,0559 | 0,0561 | +0,36 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,55 | 0,1117 | 0,1118 | +0,09 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,45 | 0,1397 | 0,1399 | +0,14 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,75 | 0,0559 | 0,0558 | -0,18 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,75 | 0,0559 | 0,0558 | -0,18 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,78 | 0,0559 | 0,0559 | 0,00 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,78 | 0,0559 | 0,0559 | 0,00 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,85 | 0,0559 | 0,0563 | +0,72 | |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,85 | 0,0559 | 0,0563 | +0,72 | |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,80 | 0,0559 | 0,0561 | +0,36 | |

TABLA VIII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/l mls | Dis. de NH ₄ NCS n 10 f=0,962 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n 10 f=0,985 gastado mls | NCS ⁻ puésto grs | NCS ⁻ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|------------------------------------|--|---|---------------------------------------|---|--------------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de o-dianisina al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 4,90 | 0,0279 | 0,0280 | +0,36 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,80 | 0,0559 | 0,0561 | +0,36 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,60 | 0,1117 | 0,1122 | +0,44 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,45 | 0,1397 | 0,1399 | +0,14 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,75 | 0,0559 | 0,0558 | -0,18 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,78 | 0,0559 | 0,0559 | 0,00 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,78 | 0,0559 | 0,0559 | 0,00 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,75 | 0,0559 | 0,0558 | -0,18 |

TABLA IX

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,9983 puesto mls | Dis. de KCl n/10 f=0,984 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|---|--|--------------------------------|---|---|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1 % gotas | Dis. de o-tolidina al 1 % gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,05 | 0,0538 | 0,0536 | -0,46 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,22 | 0,2154 | 0,2146 | -0,37 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,30 | 0,2692 | 0,2686 | -0,22 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1081 | + 0,28 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1077 | 0,00 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1081 | + 0,28 |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1081 | + 0,28 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1083 | -0,56 |

T A B L A X

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n 10 f=0,9983 mls | NaBr n 10 f=0,9808 mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encontrado grs | Error aprox. % | |
|-------------|---|--|--------------------------------|---|---------------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vadanato po- tásico al 2 % gotas | Dis. de o-tolidina al 1 % gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,05 | 0,0538 | 0,0534 | -0,74 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,30 | 0,2154 | 0,2148 | -0,28 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,40 | 0,2692 | 0,2688 | -0,15 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1077 | 0,00 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1079 | 0,18 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 | |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 | |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 | |
| 13 | 1 | 5 | 3 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 | |
| | 1 % | | HNO ₃ n/1 | n/100 f=0,9983 | n 100 f=0,9968 | grs x 10 | grs x 10 | | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,00 | 0,0538 | 0,0538 | 0,00 | |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,95 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 | |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,00 | 0,2154 | 0,2150 | -0,19 | |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,05 | 0,2692 | 0,2694 | 0,07 | |
| 18 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,95 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 | |
| 19 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 | |
| 20 | 2 | 3 | 2 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 | |
| 21 | 5 | 3 | 5 | 10 | 10,05 | 0,1077 | 0,1081 | 0,28 | |

NUEVAS ARGENTOMETRIAS DE MEZCLAS DE HALUROS...

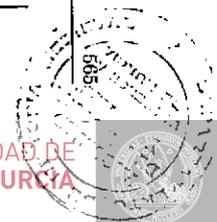


TABLA XI

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,9983 | Dis. de KI n/10 f= 0,9817 | Ag ⁺ puesto grs | Ag ⁺ encontrado grs | Error aprox. % |
|------------------------------|---|--|-----------------------------|---|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2 % gotas | Dis. de o-tolidi- na al 1 % gotas | | mls | mls | mls | grs | grs |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,08 | 0,0538 | 0,0538 | 0,00 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,30 | 0,2154 | 0,2150 | -0,18 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,40 | 0,2692 | 0,2690 | -0,07 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1080 | 0,29 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 11 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| 12 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| <u>1 %</u> | | | | | | | | |
| | | | <u>HNO₃ n/1</u> | <u>n/100</u> | <u>n/100</u> | <u>grs x 10</u> | <u>grs x 10</u> | |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,08 | 0,0538 | 0,0538 | 0,00 |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,30 | 0,2154 | 0,2150 | -0,18 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,40 | 0,2692 | 0,2690 | -0,07 |
| 17 | 1 | 3 | 0,2 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 18 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 19 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| 20 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |

TABLA XII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,9983 mls | Dis. de NH ₄ CNS n/10 f=0,962 mls | Ag ⁺ puesto grs | Ag ⁺ encontrado grs | Error aprox. % |
|---|--|---|--------------------------------|---|--|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2°/o gotas | Dis. de o-tolidina al 1°/o gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,15 | 0,0538 | 0,0534 | -0,74 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,55 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,70 | 0,2154 | 0,2148 | -0,28 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,95 | 0,2692 | 0,2693 | 0,04 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,55 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,55 |
| HNO ₃ conc. | | | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,55 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,55 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| n/100 n/100 | | | | | | | | |
| 1°/o HNO ₃ n/1 f=0,9983 f=0,962 grs x 10 grs x 10 | | | | | | | | |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,20 | 0,0538 | 0,0540 | 0,37 |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,75 | 0,2154 | 0,2153 | -0,04 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,95 | 0,2692 | 0,2693 | 0,04 |
| 17 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,40 | 0,1077 | 0,1079 | 0,19 |
| 18 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 19 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,45 | 0,1077 | 0,1084 | 0,47 |



TABLA XIII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,9983 puesto mls | Dis. de KCl n/10 f= 0,984 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|---|--------------------------------|---|---|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato al 2% gotas | Dis. de o-dianisina al 1 % gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,10 | 0,0538 | 0,0541 | 0,56 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1081 | 0,28 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,35 | 0,2154 | 0,2160 | 0,28 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,40 | 0,2692 | 0,2696 | 0,15 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1083 | 0,56 |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1083 | 0,56 |

TABLA XIV

| Exp. n. ^o | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,9983 puesto mls | Dis. de NaBr n/10 f= 0,9808 gastado mls | Ag ⁺ puesto grs | Ag ⁺ encon- trado grs | Error aprox. % |
|------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------|--|---|----------------------------------|---|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2% | Dis. de o-dianisi- dina al 1% | | | | | | |
| | gotas | gotas | | | | | | |
| 1 | 2 | 5 | 2 | 5 | 5,10 | 0,0538 | 0,0540 | 0,37 |
| 2 | 2 | 5 | 2 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | - 0,28 |
| 3 | 2 | 5 | 2 | 20 | 20,28 | 0,2154 | 0,2146 | - 0,37 |
| 4 | 2 | 5 | 2 | 25 | 25,35 | 0,2692 | 0,2682 | - 0,37 |
| 5 | 2 | 5 | 0,5 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1077 | 0,00 |
| 6 | 2 | 5 | 1 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | - 0,28 |
| 7 | 2 | 5 | 2 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | - 0,28 |
| 8 | 2 | 5 | 5 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1071 | - 0,56 |
| 9 | 2 | 5 | 10 | 10 | 10,22 | 0,1077 | 0,1081 | 0,28 |
| <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | | | |
| 10 | 2 | 5 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | - 0,74 |
| 11 | 2 | 5 | 1 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | - 0,28 |
| 12 | 2 | 5 | 2 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | - 0,28 |
| 13 | 2 | 5 | 5 | 10 | 10,22 | 0,1077 | 0,1081 | 0,28 |
| <u>1%</u> | | | | | | | | |
| | | | <u>HNO₃ n/1</u> | <u>n/100</u> | <u>n/100</u> | <u>grs x 10</u> | <u>grs x 10</u> | |
| | | | | <u>f= 0,9983</u> | <u>f= 0,9968</u> | | | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,00 | 0,0538 | 0,0538 | 0,00 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1075 | - 0,19 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,05 | 0,2154 | 0,2156 | 0,09 |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,05 | 0,2692 | 0,2694 | 0,07 |
| 18 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,92 | 0,1077 | 0,1067 | - 0,93 |
| 19 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1075 | - 0,19 |
| 20 | 1 | 3 | 2 | 10 | 9,95 | 0,1077 | 0,1070 | - 0,65 |

NUEVAS ARGENTOMETRIAS DE MEZCLAS DE HALUROS...



UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA XV

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,9983 puesto mls | Dis. de KI n/10 f= 0,9817 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encon- trado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|---|--|---|----------------------|-------------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2% gotas | Dis. de o-dianisi- dina al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,08 | 0,0538 | 0,0538 | 0,00 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,35 | 0,2154 | 0,2155 | 0,05 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,42 | 0,2692 | 0,2692 | 0,00 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1080 | 0,29 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1080 | 0,29 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 11 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| 12 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| 13 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| | | | 1 %. | | | | | |
| | | | HNO ₃ n/1 AgNO ₃ n/100 KI n/100 grs x 10 grs x 10 | | | | | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,05 | 0,0538 | 0,0535 | -0,56 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,35 | 0,2154 | 0,2155 | 0,05 |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,40 | 0,2692 | 0,2690 | -0,07 |
| 18 | 1 | 3 | 0,2 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 19 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,18 | 0,1077 | 0,1078 | -0,09 |
| 20 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 21 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 |
| 22 | 1 | 3 | 5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |

TABLA XVI

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 puesto f= 0,9983 mls | Dis. de NH ₄ CNS f= 0,962 n/10 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encon- trado grs | Error aprox. % | |
|-------------|--|--|------------------------------|--|--|----------------------|-------------------------------|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2% gotas | Dis. de o-dianisi- dina al 1% gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,15 | 0,0538 | 0,0534 | -0,74 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,70 | 0,2154 | 0,2148 | -0,28 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,88 | 0,2692 | 0,2687 | -0,18 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,32 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 | |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,30 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 | |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,30 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 | |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| | | | <u>HNO₃ n/1</u> | <u>n/100</u> | <u>n/100</u> | <u>grs x 10</u> | <u>grs x 10</u> | | |
| | <u>1 %</u> | | | <u>f=0,9983</u> | <u>f= 0,962</u> | | | | |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,20 | 0,0538 | 0,0540 | 0,37 | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,40 | 0,1077 | 0,1079 | 0,19 | |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,40 | 0,2154 | 0,2158 | 0,19 | |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 25 | 26,00 | 0,2692 | 0,2698 | 0,23 | |
| 17 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,40 | 0,1077 | 0,1079 | 0,19 | |
| 18 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| 19 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |



V

EL SISTEMA Au^{+3} -O-DIANISIDINA EN LA DETERMINACION
DE Ag^+ CON I^-

Los resultados obtenidos con el sistema Au^{+3} -o-dianisidina constituyen, como ya se ha dicho, una prueba de que el comportamiento del oxidante no depende sólo de su potencial redox, sino que en particular posee características específicas. Así este sistema indicador no dá buenos resultados en las determinaciones de haluros con Ag^+ , para las que tan excelentes las dá el oxidante vanadato. En cambio, para la determinación inversa de Ag^+ y, precisamente con, I^- (no con los demás haluros) puede recomendarse, con preferencia, el sistema Au^{+3} -o-dianisidina, que, para este caso, se ha mostrado más brillante por sus destacadas cualidades de buen viraje y gran resistencia a la acidez.

En efecto, todo esto puede comprobarse con las gráficas 8 y 9 que marcan la evolución redox durante el curso de la precipitación de Ag^+ con I^- en presencia de los sistemas indicadores vanadato-bencidina y Au^{+3} -o-dianisidina respectivamente. Como la cantidad de Ag^+ es la misma en ambas muestras y los potenciales normales del vanadato y de la bencidina son superiores a los de Au^{+3} y la o-dianisidina respectivamente, el potencial de origen del primer sistema resulta mayor que el del segundo; y a pesar de ello el potencial final es menor para este último.

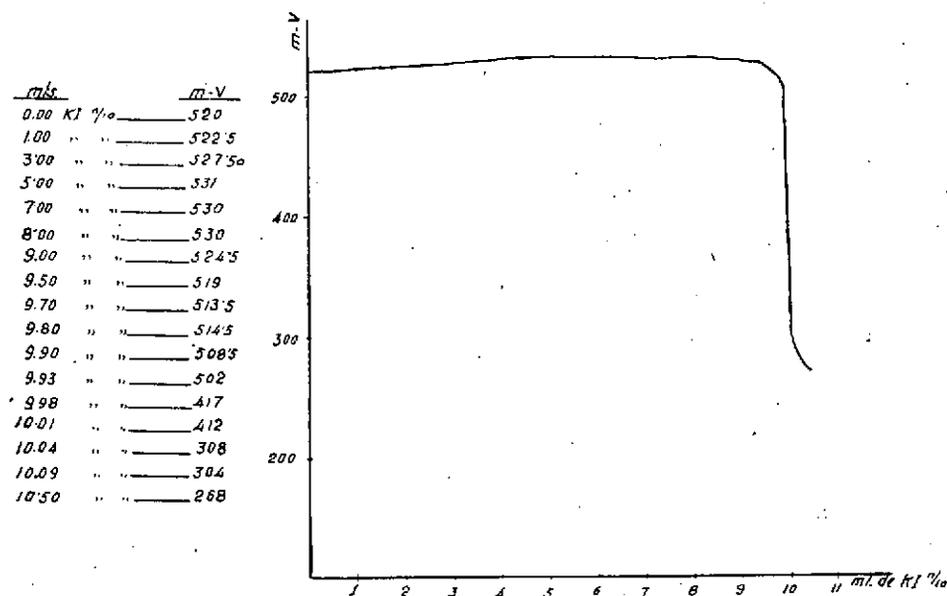
Esta caída de potencial más considerable con el sistema Au^{+3} -o-dianisidina revela la mayor absorbibilidad que hacia él muestra el ioduro de plata, y proporciona una prueba objetiva de porqué, la volumetría de Ag^+ con I^- , ya muy buena con el sistema vanadato-bencidina, tiene que resultar aun más interesante con el sistema Au^{+3} -o-dianisidina; al mismo tiempo confirma, una vez más, las características propias de cada uno de



los diversos sistemas indicadores, que no dependen sólo del potencial de oxidación del cuerpo oxidante.

Por todas estas circunstancias, de interés tanto teórico como práctico, figura en este trabajo el estudio del sistema Au^{+3} -o-dianisidina aunque hasta el presente no se ha mostrado útil para las determinaciones de las mezclas de haluros.

10 mls. de sol. de $AgNO_3$ $n/10$
 2 " " " " HNO_3 n
 5 gotas " " " " bencidina 1%
 1 " " " " KVO_3 al 2%
 Valorada con sol. de KI $n/10$



Gráfica 8

PARTE EXPERIMENTAL

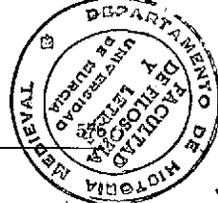
REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de $AgNO_3$ $n/10$.—Valorada como se indica en el cap. IV (parte experimental); a partir de ésta, y por dilución, se prepara la de concentración $n/100$.

Disolución de KI $n/10$.—Contrastado como se indica en el lugar citado anteriormente. La disolución de concentración $n/100$ preparada por dilución de ésta.

Disolución de o-dianisidina al 1 %.—Véase lugar anteriormente citado.

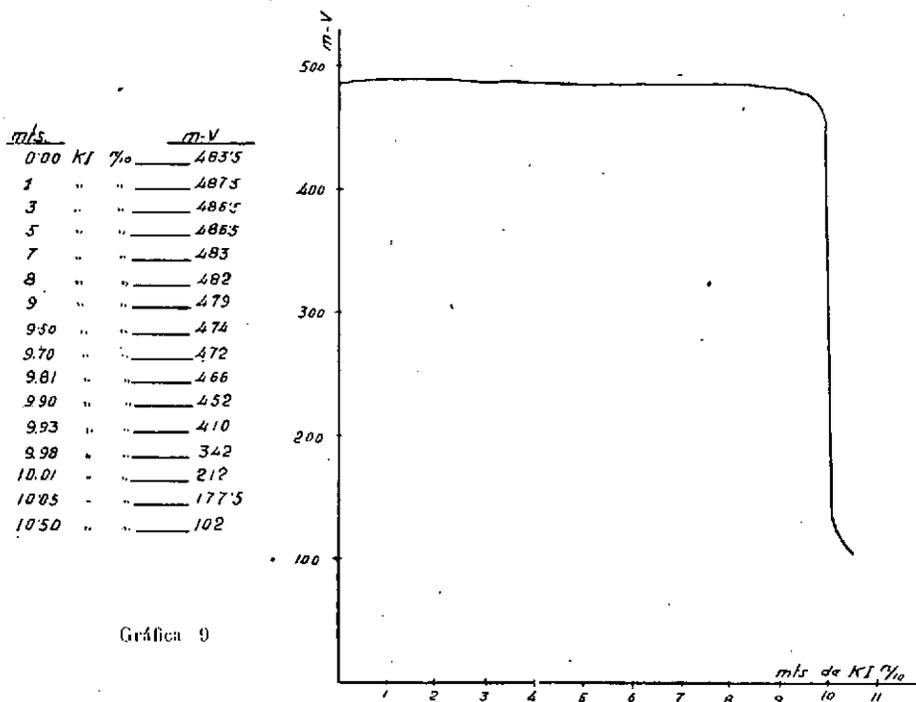
Disolución acuosa de cloruro de oro al 4 %.—Preparada disolviendo 4 grs de cloruro de oro en agua destilada hasta completar un volumen de 100 mls; la de concentración al 0,4 % se prepara a partir de ésta, por dilución.



PROCEDIMIENTO

La disolución de AgNO_3 , colocada en un vaso, se diluye con una cantidad igual a su volumen de agua, si es $n/10$, y no se diluye si es $n/100$. Después se le añade el ácido nítrico y por fin el indicador formado por 5 gotas de o-dianisidina al 1% y 2 gotas de cloruro de oro al 4%, en este orden para las concentraciones $n/10$; y por 1 gota de o-dianisidina al 1% y 2 gotas de cloruro de oro al 0,4% para las de $n/100$.

10 mls de sol. de AgNO_3 7%
 2 " " " " HNO_3 n
 5 gotas " " " o-dianisidina 1%
 2 " " " " cloruro de oro 4%
 Valorado con sol. de KI 7%



Gráfica 9

Al añadir al cloruro de oro la disolución se pone de color rojo muy intenso, durante la adición de I^- se forma un precipitado de ioduro de plata de color amarillo, el líquido es rojo intenso; en el punto de equivalencia se produce un viraje brusco tomando el conjunto agitado un tono azulado, el líquido queda completamente decolorado y el precipitado toma un color azulado.

Cuando la concentración de HNO_3 conc. ($d=1,33$) llegó al límite superior, entonces, después de la decoloración, que marca el final de la volumetría, reaparece el color rojo al cabo de unos 30 segundos; esto no ha sido, sin embargo, obstáculo ni causa de error.

La resistencia a la acidez es considerable ya que se observó con toda precisión el viraje correspondiente a la exp. n.º 15 de la tabla n.º 17, que se acompañaba, en muestra con una acidez de 5,5 n. en ácido nítrico.



TABLA XVII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis de AgNO ₃ n/10 f=0,985 puesto mls | Dis de KI n:10 f=0,9919 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encon- trado grs | Error aprox. % | | |
|-------------|---|---|--------------------------------|---|---|----------------------|-------------------------------|----------------------|----------|--|
| | Dis. de cloruro de oro al 4% gotas | Dis. de o-dianisidi- na al 1 % gotas | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 5 | 2 | 5 | 4,95 | 0,0531 | 0,0530 | - 0,18 | | |
| 2 | 2 | 5 | 2 | 10 | 9,92 | 0,1063 | 0,1062 | - 0,09 | | |
| 3 | 2 | 5 | 2 | 20 | 19,85 | 0,2125 | 0,2124 | - 0,05 | | |
| 4 | 2 | 5 | 2 | 25 | 24,85 | 0,2657 | 0,2659 | 0,08 | | |
| 5 | 2 | 5 | 1 | 10 | 9,92 | 0,1063 | 0,1062 | - 0,09 | | |
| 6 | 2 | 5 | 2 | 10 | 9,90 | 0,1063 | 0,1059 | - 0,38 | | |
| 7 | 2 | 5 | 5 | 10 | 9,95 | 0,1063 | 0,1065 | 0,19 | | |
| 8 | 2 | 5 | 10 | 10 | 9,95 | 0,1063 | 0,1065 | 0,19 | | |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | | | |
| 9 | 2 | 5 | 0,5 | 10 | 9,95 | 0,1063 | 0,1065 | 0,19 | | |
| 10 | 2 | 5 | 1 | 10 | 9,92 | 0,1063 | 0,1062 | - 0,09 | | |
| 11 | 2 | 5 | 2 | 10 | 9,90 | 0,1063 | 0,1059 | - 0,38 | | |
| 12 | 2 | 5 | 5 | 10 | 10,00 | 0,1063 | 0,1070 | 0,65 | | |
| 13 | 2 | 5 | 10 | 10 | 10,00 | 0,1063 | 0,1070 | 0,65 | | |
| 14 | 2 | 5 | 15 | 10 | 10,00 | 0,1063 | 0,1070 | 0,65 | | |
| 15 | 2 | 5 | 20 | 10 | 10,00 | 0,1063 | 0,1070 | 0,65 | | |
| | | | n/100 | | n/100 | | grs x 10 | | grs x 10 | |
| 16 | 0,4 % | | 1 | 5 | 4,95 | 0,0531 | 0,0530 | - 0,18 | | |
| 17 | 2 | 1 | 1 | 10 | 9,90 | 0,1063 | 0,1059 | - 0,38 | | |
| 18 | 2 | 1 | 1 | 20 | 19,85 | 0,2125 | 0,2124 | - 0,05 | | |
| 19 | 2 | 1 | 1 | 25 | 24,82 | 0,2657 | 0,2657 | 0,00 | | |
| 20 | 2 | 1 | 0,5 | 10 | 9,88 | 0,1063 | 0,1057 | - 0,56 | | |
| 21 | 2 | 1 | 1 | 10 | 9,90 | 0,1063 | 0,1059 | - 0,38 | | |
| 22 | 2 | 1 | 2 | 10 | 9,90 | 0,1063 | 0,1059 | - 0,38 | | |
| 23 | 2 | 1 | 3 | 10 | 9,95 | 0,1063 | 0,1065 | 0,19 | | |

VI

EL SISTEMA INDICADOR DE Fe^{+3} -BENCIDINA EN LAS ARGENTOMETRIAS DE LAS MEZCLAS DE $\text{I}^- + \text{Br}^-$

El comportamiento de las mezclas de $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ y de $\text{I}^- + \text{Br}^-$ con los dos sistemas Fe^{+3} -bencidina y vanadato-bencidina es muy similar; sin embargo con este último indicador, que estudiamos en VII, los virajes son más claros y bruscos; gráficas análogas, a grandes rasgos, a la número 10 referente a la precipitación de una mezcla de $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ en presencia del sistema Fe^{+3} -bencidina, se obtienen, en todos los casos con aquellos sistemas y diversas mezclas de haluros.

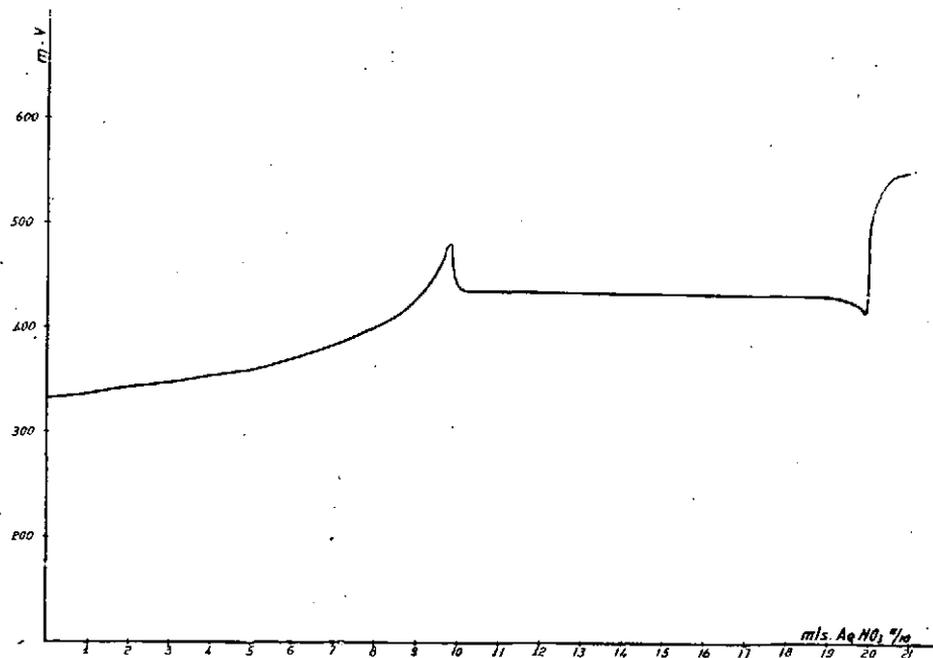
La interpretación es bien fácil y no requiere explicación extensa. Muestra pues como puede verse, una oxi-adsorción subsiguiente a la precipitación total del I^- , a la que se debe el salto AC de potencial. Esta caída ocurre dentro de un margen de error tolerable, casi exactamente en el punto de equivalencia, y esta circunstancia, junto con el hecho de que tanto el Ag Br como el Ag Cl retienen el colorante desde el primer instante, permite la dosificación del I^- junto a Br^- o Cl^- . Después, cuando continuando la argentometría, precipita el segundo haluro totalmente, los Ag^+ expulsan el colorante básico retenido, lo que marca de una manera sucesiva el 2.º punto de viraje.

El proceso no depende, pues, de la mayor absorbibilidad del AgI para el colorante, que la que podía mostrar para los iones Cl^- o Br^- , como en los casos clásicos de los colorantes tipo ácido como la eosina, cromótrofo, etc.

Con nuestros sistemas indicadores de tipo básico el mecanismo es, por consiguiente, absolutamente diferente, dependiendo como puede verse de procesos de oxi-adsorción.

10 mls. de sal de KI %
 10 " " " " KCl %
 1 " " " " HNO₃n
 5gotas " " " " bencidina 1%
 5 " " " " alumbre fèrrico 4%
 Valorado con sol. de Ag NO₃ %

| mls. | Ag NO ₃ % | m. V |
|-------|----------------------|-------|
| 0.00 | | 331 |
| 1.00 | | 336 |
| 4.00 | | 354 |
| 7.00 | | 363 |
| 8.00 | | 400 |
| 9.00 | | 427 |
| 9.50 | | 457 |
| 9.70 | | 471 |
| 9.73 | | 477 |
| 9.77 | | 479 |
| 9.80 | | 480.5 |
| 9.84 | | 472 |
| 9.88 | | 454.5 |
| 9.91 | | 448 |
| 9.95 | | 440 |
| 10.00 | | 439.5 |
| 10.03 | | 437 |
| 10.10 | | 435.5 |
| 11.00 | | 435 |
| 15.00 | | 431 |
| 19.00 | | 429.5 |
| 19.50 | | 426 |
| 19.75 | | 422 |
| 19.82 | | 420 |
| 19.85 | | 418 |
| 19.89 | | 416 |
| 19.92 | | 415.5 |
| 19.95 | | 417.5 |
| 19.98 | | 428 |
| 20.01 | | 468 |
| 20.10 | | 509 |
| 20.50 | | 542 |
| 21.00 | | 549 |



Gráfica 10



Y así la precipitación de una mezcla de $I^- + Br^-$ o de $I^- + Cl^-$ en presencia de F^{+3} -bencidina o vanadato-bencidina, permite apreciar el 1.º y el 2.º viraje en las condiciones prácticas que pueden leerse en la parte experimental que sigue.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disoluciones de $AgNO_3$ n/10, n/100 y n/1000.—En las condiciones indicadas en el cap. IV (parte experimental).

Disolución de KBr n/10.—Véase el lugar anteriormente citado.

Disolución de KI n/10, n/100 y n/1000.—Véase el lugar antes mencionado.

Disolución alcohólico-acética de bencidina al 1 %.—Preparada de la misma manera que se indicó para la o-dianisidina.

Disolución de alumbre de hierro $(NH_4)_2 Fe_2 (SO_4)_4, 24H_2O$ al 4 %.—Se disuelven 4 grs de alumbre de hierro en agua destilada hasta completar un volumen de 100 mls.

PROCEDIMIENTO

Valoración de I^-

La disolución de KI , colocada en un vaso, se diluye con una cantidad igual de agua, si la muestra es n/10; o no se diluye cuando es n/100 o n/1000. Se le adiciona el ácido nítrico y después el indicador, constituido por 5 gotas de disolución de bencidina al 1 % y 2 de alumbre de hierro al 4 %, en este orden, para concentraciones n/10; 5 gotas de bencidina al 1 % y 1 de alumbre de hierro al 4 % para las n/100; y 3 gotas de bencidina al 1 % y 1 de alumbre de hierro al 4 % cuando son n/1000.

Al añadir $AgNO_3$ se mantiene en un tono amarillento hasta las proximidades del punto de equivalencia, en la que se produce un oscurecimiento tomando un color que varía desde azul sucio a violeta, según la acidez del medio, pero que no hay que confundir con el viraje, el cual consiste en un cambio de dicho tono, a amarillo intenso; quedando el precipitado parcialmente decolorado, y el líquido de color amarillo intenso.

Con este sistema se llegaron a valorar disoluciones de concentración n/1000 con resultados bastantes precisos, como puede verse en la tabla n.º 18 que se acompaña.

La máxima resistencia a la acidez, con este sistema, se obtiene, como puede verse en la exp. 13 de la tabla antes indicada, para un medio correspondiente a una acidez 1, n de HNO_3 .

TABLA XVIII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de KI n/10 ³ f=0,9667 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,9850 gastado mls | I ⁻ puesto grs x 10 | I ⁻ encon- trado grs x 10 | Error aprox. % | |
|-------------|--|--|--------------------------------|--|---|--------------------------------------|---|----------------------|--|
| | Dis. de alumbre de Fe al 4% gotas | Dis. de bencidi- na al 1% gotas | | | | | | | |
| 1 | 2 | 5 | 2 | 5 | 4,90 | 0,0613 | 0,0612 | -0,16 | |
| 2 | 2 | 5 | 2 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 3 | 2 | 5 | 2 | 20 | 19,60 | 0,2454 | 0,2450 | -0,16 | |
| 4 | 2 | 5 | 2 | 25 | 24,50 | 0,3067 | 0,3062 | -0,16 | |
| 5 | 2 | 5 | 1 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 6 | 2 | 5 | 2 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 7 | 2 | 5 | 5 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 8 | 2 | 5 | 10 | 10 | 9,75 | 0,1227 | 0,1219 | -0,65 | |
| 9 | 2 | 5 | 20 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | | |
| 10 | 2 | 5 | 0,5 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 11 | 2 | 5 | 1 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 12 | 2 | 5 | 1,5 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 13 | 2 | 5 | 2 | 10 | 9,75 | 0,1227 | 0,1219 | -0,65 | |
| | | | HNO ₃ n/1 | | n/100 | | grs x 10 | | |
| 14 | 1 | 5 | 1 | 5 | 4,90 | 0,0613 | 0,0612 | -0,16 | |
| 15 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 16 | 1 | 5 | 1 | 20 | 19,60 | 0,2454 | 0,2450 | -0,16 | |
| 17 | 1 | 5 | 1 | 25 | 24,50 | 0,3067 | 0,3032 | -0,16 | |
| 18 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 19 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,75 | 0,1227 | 0,1219 | -0,65 | |
| 20 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,75 | 0,1227 | 0,1219 | -0,65 | |
| 21 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,75 | 0,1227 | 0,1219 | -0,65 | |
| | | | n/1000 | | n/1000 | | grs x 100 | | |
| 22 | 1 | 3 | 0,5 | 5 | 4,85 | 0,0613 | 0,0607 | -0,98 | |
| 23 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 24 | 1 | 3 | 0,5 | 20 | 19,50 | 0,2454 | 0,2438 | -0,65 | |
| 25 | 1 | 3 | 0,5 | 25 | 24,40 | 0,3067 | 0,3050 | -0,55 | |
| 26 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,75 | 0,1227 | 0,1219 | -0,65 | |
| 27 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,75 | 0,1227 | 0,1219 | -0,65 | |
| 28 | 1 | 3 | 2 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |
| 29 | 1 | 3 | 3 | 10 | 9,80 | 0,1227 | 0,1225 | -0,16 | |



Valoración de Ag^+

La disolución de $AgNO_3$ colocada en un vaso se diluye con una cantidad igual de agua si es $n/10$, o no se diluye si es $n/100$. Una vez añadido el ácido nítrico se procede a adicionar el indicador constituido, en todos los casos, por 5 gotas de bencidina al 1 %, y 2 de alumbre de hierro al 4 %, en este orden.

La disolución incolora en principio, al añadir I^- se pone amarilla, formándose un precipitado amarillo de ioduro de plata, y el líquido toma un color amarillo-verdoso; en el punto de equivalencia el líquido se decolora y el precipitado pasa a gris-verdoso, azul-verdoso, o violeta, según la acidez del medio, observándose muy bien el viraje de amarillo-verdoso al tono indicado anteriormente, según la acidez.

La acidez máxima que resiste esta volumetría es la misma que para la valoración de I^- con el sistema que nos ocupa.

Valoraciones de las mezclas de $I^- + Br^-$

Las volumetrías realizadas se refieren a mezclas de disolución de KBr y KI , ambas a concentración $n/10$, y en medio nítrico con 2 mls de HNO_3 n.

Colocada en un vaso la mezcla de las disoluciones de KI $n/10$ y KBr $n/10$, en las proporciones que se indican en la tabla n.º 20 que se acompaña, se diluye con un volumen igual de agua, se añaden 2 mls de HNO_3 n, y después el indicador, constituido por 7 gotas de bencidina al 1 % y 2 gotas de alumbre de hierro al 4 %.

Al añadir nitrato de plata a una disolución así preparada se forma un precipitado de ioduro de plata amarillo y el líquido que sobrenada es amarillo verdoso; unas gotas antes del gasto correspondiente a la precipitación completa de los ioduros, se oscurece notablemente el precipitado lo que no hay que confundir con el verdadero viraje, el cual se produce variando bruscamente de amarillo-verdoso oscuro a gris azulado, violeta azulado o violeta, según el valor de la relación I^-/Br^- . La lectura correspondiente a este primer viraje corresponde a la cantidad de I^- puesto. Se sigue añadiendo $AgNO_3$ y entonces, el conjunto agitado, que es violeta, se va decolorando hasta un gris azulado y en el segundo punto de equivalencia se observa un brusco viraje a amarillo-verdoso intenso, quedando el precipitado parcialmente decolorado y el líquido que sobrenada, amarillo-verdoso intenso. Este segundo viraje corresponde a la precipitación de los Br^- y nos dá el gasto que corresponde a la cantidad de éstos puesta.

La intensidad del primer viraje disminuye con el valor de la relación I^-/Br^- .

Como puede verse en la tabla n.º 20 que se acompaña se ha llegado a valorar I^- en su mezcla con Br^- desde un 16 % ($I^-/I^- + Br^-$) y sucesivamente Br^- desde un 5 % ($Br^-/I^- + Br^-$) referido, en sus mezclas.

TABLA XIX

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,9983 puesto mls | Dis. de KI n/10, f=0,9993 gastado mls | Ag+ puesto grs x 10 | Ag+ encon- trado grs x 10 | Error aprox. % |
|--|--|--|--------------------------------|--|---|---------------------------|------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de alumbre de Fe al 4‰ gotas | Dis. de bencidi- na al 1‰ gotas | | | | | | |
| 1 | 2 | 5 | 2 | 5 | 5,00 | 0,0538 | 0,0539 | 0,09 |
| 2 | 2 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 3 | 2 | 5 | 2 | 20 | 20,03 | 0,2154 | 0,2159 | 0,23 |
| 4 | 2 | 5 | 2 | 25 | 25,00 | 0,2692 | 0,2695 | 0,09 |
| 5 | 2 | 5 | 0,5 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 6 | 2 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 7 | 2 | 5 | 2 | 10 | 10,03 | 0,1077 | 0,1081 | 0,37 |
| 8 | 2 | 5 | 5 | 10 | 9,98 | 0,1077 | 0,1076 | -0,09 |
| 9 | 2 | 5 | 10 | 10 | 10,03 | 0,1077 | 0,1081 | 0,37 |
| <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | | | |
| 10 | 2 | 5 | 0,5 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 |
| 11 | 2 | 5 | 1 | 10 | 10,05 | 0,1077 | 0,1083 | 0,56 |
| 12 | 2 | 5 | 2 | 10 | 10,05 | 0,1077 | 0,1083 | 0,56 |
| <u>HNO₃ n/1</u> <u>n/100</u> <u>n/100</u> | | | | | | | | |
| f=0,9983 f=0,9817 f=0,9817 | | | | | | | | |
| 13 | 2 | 5 | 1 | 5 | 5,05 | 0,0538 | 0,0535 | -0,56 |
| 14 | 2 | 5 | 1 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,56 |
| 15 | 2 | 5 | 1 | 20 | 20,25 | 0,2154 | 0,2146 | -0,37 |
| 16 | 2 | 5 | 1 | 25 | 25,35 | 0,2692 | 0,2687 | -0,18 |
| 17 | 2 | 5 | 0,2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,56 |
| 18 | 2 | 5 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,56 |
| 19 | 2 | 5 | 1 | 10 | 10,08 | 0,1077 | 0,1068 | -0,83 |
| 20 | 2 | 5 | 2 | 10 | 10,08 | 0,1077 | 0,1068 | -0,83 |
| 21 | 2 | 5 | 5 | 10 | 10,08 | 0,1077 | 0,1068 | -0,83 |

T A B L A X X

| Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Puesto | | AgNO ₃ n/10 gastado | | Error aprox. | |
|--|--|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|
| Dis. de alumbre de Fe al 4% gotas | Dis. de bencidina al 1% gotas | | Dis. de KI n/10 mls | Dis. de KBr n/10 mls | Para KI mls | Para KBr mls | Correspon- diente a KI | Correspon- diente a KBr |
| 2 | 7 | 2 | 20 | 1 | 19,95 | 1,015 | -0,25 | 1,50 |
| 2 | 7 | 2 | 10 | 1 | 10,00 | 1,005 | 0,00 | -0,30 |
| 2 | 7 | 2 | 10 | 2 | 9,97 | 2,015 | -0,30 | 0,70 |
| 2 | 7 | 2 | 10 | 4 | 10,02 | 4,02 | 0,20 | 0,50 |
| 2 | 7 | 2 | 10 | 5 | 9,95 | 5,02 | -0,50 | 0,40 |
| 2 | 7 | 2 | 10 | 10 | 9,98 | 10,02 | -0,20 | 0,20 |
| 2 | 7 | 2 | 5 | 10 | 5,03 | 9,94 | 0,60 | -0,60 |
| 2 | 7 | 2 | 4 | 10 | 4,01 | 9,97 | 0,25 | -0,30 |
| 2 | 7 | 2 | 3 | 10 | 3,025 | 9,94 | 0,80 | -0,60 |
| 10 | 7 | 2 | 2 | 10 | 2,020 | 9,95 | 1,00 | -0,50 |
| 2 | 7 | 2 | 2 | 10 | 2,020 | 9,98 | 1,00 | -0,20 |

NUEVAS ARGENTOMETRIAS DE MEZCLAS DE HALUROS...

UNIVERSIDAD DE MURCIA



VII

EL SISTEMA INDICADOR VANADATO-BENCIDINA EN LAS ARGENTOMETRIAS DE LAS MEZCLAS DE $I^- + Cl^-$ y $I^- + Br^-$

Complementando las explicaciones dadas en VI referentes al comportamiento de estos sistemas indicadores de oxi-adsorción en sus aplicaciones para la determinación de las mezclas de $I^- + Cl^-$ y de $I^- + Br^-$, réstanos dar una explicación teórica de la diversidad de circunstancias y justificación de las variaciones de color que hay que aceptar como índice del primer viraje en los distintos casos observados, y cuya descripción completa puede verse en la parte experimental. Respecto al segundo viraje es idéntico en todos los casos.

Mezclas $I^- + Cl^-$

1.º Observamos que para muestras de $I^- + Cl^-$ en la relación $I^-/Cl^- > 1:5$ se tiene un primer viraje a violeta correspondiente a la precipitación total del I^- . El precipitado no devolvía al medio nada absolutamente de colorante, inmediatamente a continuación, como en los casos que siguen, sino que quedaba ya así teñido hasta la expulsión de aquel una vez precipitado el Cl^- .

En este caso el color violeta es determinado por la oxi-adsorción por el AgI ; no hay nada de colorante devuelto; pero no se debe, en realidad, al valor de la relación antes dicha sino a que las muestras de este tipo llevan una concentración absoluta en I^- grande, por lo que la misma cantidad de colorante es retenida por una mayor cantidad de fase

adsorbente; con lo que la superficie activa está lejos de alcanzar el valor de saturación. El valor de $[Ag^+]$ en el momento en que todo el I^- ha precipitado, que dependerá de la concentración $[Cl^-]$ no es ahora suficiente para el desplazamiento.

2.º Para muestras de $I^- + Cl^-$ en la relación de I^-/Cl^- entre 1:5 y 1:20 se tiene un primer cambio a violeta, y casi inmediatamente alguna devolución de colorante, que poco a poco va siendo retenido otra vez por el $AgCl$ cuya precipitación va ahora teniendo lugar.

Se debe la expulsión de algún colorante, que tiñe de amarillo-verdoso al medio, y se toma como primer viraje, lo que produce una gota después de tomar el color violeta, no al valor de la relación, sino a causa de que, para conseguirla se disminuyó la cantidad de I^- . En tales circunstancias, repartido el colorante para un total de superficie adsorbente más pequeña, la satura; y en tal caso el valor de $[Ag^+]$ una vez precipitado el AgI totalmente es capaz de desalojar una pequeña cantidad de indicador ya oxidado.

3.º Para muestras de $I^- + Cl^-$ en la relación 1:20 y menores, el precipitado de AgI se colorea en violeta desde el primer instante, lo que se debe a que la concentración absoluta de I^- en el medio es pequeña desde el origen, lo que permite la oxi-adsorción desde el principio. La devolución de una pequeña porción de colorante (que es lo que aquí se toma como punto de equivalencia correspondiente al I^-), obedece a la misma causa que en el caso segundo y aún con mayor razón.

Esto lo confirma el empleo del citado sistema indicador con el I^- aisladamente. Para disoluciones del orden $n/1000$ en el haluro se colorea, en efecto, en violeta desde el primer instante. En las mezclas $I^- + Cl^-$ ocurre ya para valores absolutos de I^- del orden $n/100$, debido a un mayor intercambio de I^- con Cl^- que dá a la fase AgI características que tienden a las del $AgCl$.

Mezclas $I^- + Br^-$

Con estas mezclas, el viraje indicador de la precipitación completa del I^- es siempre el tono violeta. En ningún caso se puede producir expulsión alguna del colorante debido, en primer término, a que la concentración en iones Ag^+ subsiguiente a la eliminación de los I^- es mucho más pequeña que con Cl^- (menor producto de solubilidad del $AgBr$); y en segundo término, a la absorbibilidad del $AgBr$ para el colorante, aun mayor y más prematura que la que muestra el $AgCl$.

No hay error de anticipo en tomar el tono violeta como tinta indicadora, tanto en este caso como en el primero de las mezclas de $I^- + Cl^-$ antes consideradas; hecho ya conocido, que también es favorable para

los análisis por vía potenciométrica (25), y debido más destacadamente cuando al I^- acompaña el Br^- que cuando es Cl^- , al intercambio de I^- con el otro haluro al final de la precipitación del primero.

A

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS EMPLEADOS

Disoluciones de $AgNO_3$ n/10, n/100 y n/1000.—Como se indica anteriormente.

Disolución de KCl n/10.—Id., id.

Disolución de KBr n/10, n/100 y n/1000.—Id., id.

Disolución de KI n/10 y n/100.—Véase id., id.

Disolución de NH_4CNS n/10.—Id., id.

Disolución de meta-vanadato potásico al 2 %, 1 % y 0'1 %.—Id., id.

Disolución de bencidina al 1 %.—Id., id.

Valoración de Cl^- , Br^- y CNS^-

La disolución del haluro correspondiente se coloca en un vaso y se diluye con un volumen igual de agua para las muestras de concentración n/10; o no se diluye para las n/100 ó n/1000. A estas muestras, una vez que se les ha añadido el ácido, se adiciona el indicador, constituido por 5 gotas de bencidina al 1 % y 1 de vanadato al 1 % para las muestras n/10, por 3 gotas de bencidina y una de vanadato 1 % para las n/100 y por 1 gota de bencidina y 3 gotas de vanadato 0,1 % para las n/1000.

Las muestras así preparadas tienen color amarillo y al añadir Ag^+ , se colorean de violeta para el Cl^- , Br^- y CNS^- , formándose un precipitado violeta; en el punto de equivalencia el conjunto agitado, que es violeta, pasa a amarillo; el precipitado se decolora parcialmente y el líquido toma un fuerte tono amarillo.

En el caso del I^- la valoración se comporta en forma distinta. La muestra, que en un principio es amarilla intensa, al añadir plata se decolora pasando a amarillo-verdoso; el precipitado es amarillo y el líquido amarillo-verdoso; cerca del punto de equivalencia el conjunto agitado se oscurece, pasando por pardo-sucio a violeta, siendo entonces el precipitado violeta intenso y el líquido amarillo-verdoso; con una o dos gotas más de Ag^+ se observa un viraje muy bueno a amarillo intenso, quedando el precipitado parcialmente decolorado y el líquido amarillo intenso.

En el caso de I^- se llegó a valorar mezclas de concentración n/100, y para el Br^- hasta n/1000 siendo éste el que resiste mayor acidez, llegándose a valorar en un medio de acidez correspondiendo a 1,4 n en HNO_3 . También es con Br^- con el que se consiguen virajes más bruscos y precisos.

TABLA XXI

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de KCl n/10 f= 0,984 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,985 gastado mls | Cl ⁻ puesto grs | Cl ⁻ encontrado grs | Error aprox. % | |
|-------------|---|--|------------------------------|--|--|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1 % gotas | Dis. de benedi- na al 1 % gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,05 | 0,0174 | 0,0174 | 0,00 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,98 | 0,0698 | 0,0698 | - 0,14 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,95 | 0,0872 | 0,0870 | - 0,23 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,05 | 0,0349 | 0,0351 | 0,57 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | - 0,29 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,95 | 0,0349 | 0,0347 | - 0,57 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,98 | 0,0349 | 0,0348 | - 0,29 | |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 | |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,0349 | 0,0349 | 0,00 | |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,95 | 0,0349 | 0,0347 | - 0,57 | |

TABLA XXII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de NaBr n/10 f= 0,9808 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,985 gastado mls | Br ⁻ puesto grs | Br ⁻ encon- trado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|------------------------------|--|--|----------------------------------|---|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de benzi- dina al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,00 | 0,0392 | 0,0394 | 0,52 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,0784 | 0,0787 | 0,40 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,00 | 0,1568 | 0,1574 | 0,37 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,95 | 0,1959 | 0,1964 | 0,25 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | 0,13 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | 0,13 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,0784 | 0,0787 | 0,40 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,98 | 0,0784 | 0,0785 | 0,13 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| 13 | 1 | 5 | 3 | 10 | 9,95 | 0,0784 | 0,0783 | -0,13 |
| | | | <u>HNO₃ n/1</u> | <u>n/100</u> f=0,9968 | <u>n/100</u> | <u>grs x 10</u> | <u>grs x 10</u> | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,05 | 0,0398 | 0,0397 | -0,25 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,15 | 0,1593 | 0,1586 | -0,44 |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,30 | 0,1991 | 0,1992 | 0,05 |
| 18 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |
| 19 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,08 | 0,0797 | 0,0793 | -0,50 |
| 20 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,05 | 0,0797 | 0,0791 | -0,75 |
| 21 | 1 | 3 | 5 | 10 | 10,08 | 0,0797 | 0,0793 | -0,50 |
| 22 | 1 | 3 | 10 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |



TABLA XXII (Continuación)

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ concentrado mls | Dis. de NaBr n/100 f=9968 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/100 f=0,985 gastado mls | Br ⁻ puesto grs x 10 | Br ⁻ encontrado grs x 10 | Error aprox. % |
|-------------|---|---|--|--|--|---------------------------------------|---|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1 % mls | Dis. de bencidina al 1 % gotas | | | | | | |
| 23 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |
| 24 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,08 | 0,0797 | 0,0793 | -0,50 |
| | Disolución 0,1 % | | HNO ₃ n/1 | n/1000 f=0,9968 | n/1000 | grs x 100 | grs x 100 | |
| 25 | 3 | 1 | 0,5 | 5 | 5,05 | 0,0398 | 0,0397 | -0,25 |
| 26 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |
| 27 | 3 | 1 | 0,5 | 20 | 20,15 | 0,1593 | 0,1586 | -0,44 |
| 28 | 3 | 1 | 0,5 | 25 | 25,35 | 0,1991 | 0,1995 | 0,20 |
| 29 | 3 | 1 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,0797 | 0,0795 | -0,25 |

TABLA XXIII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de KI n/10 f= 0,9817 puesto mls | AgNO ₃ n/10 f= 0,985 gastado mls | I ⁻ puesto grs | I ⁻ enecon- trado grs | Error aprox. % | |
|-------------|--|--|--------------------------------|---|---|---------------------------------|---|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de bencidina al 1% gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 4,95 | 0,0623 | 0,0619 | - 0,64 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | - 0,16 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,90 | 0,2492 | 0,2488 | - 0,16 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,90 | 0,3115 | 0,3113 | - 0,06 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,92 | 0,1246 | 0,1240 | - 0,48 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,92 | 0,1246 | 0,1240 | - 0,48 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,1246 | 0,1247 | 0,08 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | - 0,16 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,98 | 0,1246 | 0,1247 | 0,08 | |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | - 1,20 | |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,85 | 0,1246 | 0,1231 | - 1,20 | |
| | | | <u>HNO₃ n/1</u> | | <u>n/100</u> | <u>n/100</u> | <u>grs x 10</u> | <u>grs x 10</u> | |
| | | | | <u>f= 0,9817</u> | <u>f= 0,985</u> | | | | |
| 12 | 1 | 3 | 1 | 5 | 4,95 | 0,0623 | 0,0619 | - 0,64 | |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,90 | 0,1246 | 0,1238 | - 0,64 | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 20 | 19,90 | 0,2492 | 0,2488 | - 0,16 | |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 25 | 24,95 | 0,3115 | 0,3119 | 0,12 | |
| 16 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,92 | 0,1246 | 0,1240 | - 0,48 | |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,97 | 0,1246 | 0,1245 | - 0,08 | |
| 18 | 1 | 3 | 2 | 10 | 9,90 | 0,1246 | 0,1238 | - 0,64 | |
| 19 | 1 | 3 | 5 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | - 0,16 | |
| 20 | 1 | 3 | 10 | 10 | 9,95 | 0,1246 | 0,1244 | - 0,16 | |

TABLA XXIV

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de NH ₄ CNS n/10 f=0,972 puesto mls | AgNO ₃ n/10 f= 0,985 gastado mls | CNS ⁻ puesto grs | CNS ⁻ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|-----------------------------|--|---|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 1% gotas | Dis. de bencidina al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 4,90 | 0,0279 | 0,0280 | 0,36 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,80 | 0,0559 | 0,0561 | 0,36 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,52 | 0,1117 | 0,1116 | -0,09 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,42 | 0,1397 | 0,1397 | 0,00 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 ^a | 10 | 9,80 | 0,0559 | 0,0561 | 0,36 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,80 | 0,0559 | 0,0561 | 0,36 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,78 | 0,0559 | 0,0559 | 0,00 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,70 | 0,0559 | 0,0555 | -0,72 |

Valoración de Ag^+

La muestra colocada en un vaso se diluye o no según que las concentraciones sean $n/10$ ó $n/100$; se pasa a añadir el ácido nítrico y en seguida el indicador, constituido por 5 gotas de bencidina 1 % y 1 gota de vanadato al 2 % para las concentraciones $n/10$; y por 3 gotas de bencidina 1 % y 1 gota de vanadato 1 % para las $n/100$. La muestra, así preparada, es amarilla, se adiciona al haluro y se forma un precipitado blanco grisáceo y el líquido sobrenadante es amarillo-verdoso, siendo el conjunto agitado de este color, cuando se utiliza, para valorar la plata, el Cl^- , Br^- o CNS^- , en el punto de equivalencia el precipitado pasa a violeta, el líquido se decolora y el conjunto agitado es violeta, siendo, por tanto, el viraje de amarillo-verdoso a violeta.

En el caso del I^- , los fenómenos no son iguales. La muestra, que en principio es amarillo-verdoso intensa, conserva este color durante toda la valoración; el precipitado es amarillo y el líquido amarillo-verdoso; en el punto de equivalencia éste se decolora y el precipitado permanece amarillo percibiéndose perfectamente el viraje de amarillo intenso a amarillo decolorado.

En esta volumetría se siguió añadiendo I^- , después de alcanzado el punto de equivalencia, y al añadir una o dos gotas de I^- , el precipitado, así como el conjunto agitado, se puso violeta; con otro par de gotas vuelve a ser amarillo-verdoso.

Esta decoloración demuestra la completa reversibilidad de la volumetría que sigue ahora el curso mismo que teóricamente corresponde a la gráfica n.º 7.

Igual que en las directas el haluro más conveniente para la valoración de Ag^+ es el Br^- , pues aunque no resista tanta acidez como el I^- , sin embargo los virajes, son más precisos y bruscos con el Br^- .

La mayor resistencia a la acidez se consigue con los ioduros, como se puede apreciar en la exp. 12 de la tabla n.º 25 que se acompaña, correspondiendo a un medio 2,2 n en HNO_3 .

TABLA XXV

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,9983 mls | Dis. de KCl n/10 f=0,984 mls | Ag ⁺ puesto grs | Ag ⁺ encontrado grs | Error aprox. % | |
|-------------|--|--|--------------------------------|---|--|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2‰ gotas | Dis. de bencidina al 1‰ gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,08 | 0,0538 | 0,0539 | 0,19 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1073 | -0,46 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,25 | 0,2154 | 0,2150 | -0,18 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,35 | 0,2692 | 0,2691 | -0,04 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1083 | 0,56 | |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1072 | -0,46 | |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 | |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,20 | 0,1077 | 0,1083 | 0,56 | |

TABLA XXVI

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f=0,9983 puesto mls | Dis. de NaBr n 10 f=0,9808 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|---|---|--------------------------------|---|---|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | Dis. de meta- vadanato po- tásico al 2 % gotas | Dis. de bencidina al 1 % gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,05 | 0,0538 | 0,0534 | -0,74 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,30 | 0,2154 | 0,2148 | -0,28 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,50 | 0,2692 | 0,2698 | 0,22 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 |
| | | | HNO ₃ conc. | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 |
| 11 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 |
| 12 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,12 | 0,1077 | 0,1071 | -0,56 |
| 13 | 1 | 5 | 3 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1069 | -0,74 |
| | 1 % | | HNO ₃ n/1 | n/100 f=0,9983 | n/100 f=0,9968 | grs x 10 | grs x 10 | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,00 | 0,0538 | 0,0538 | 0,00 |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 10 | 9,95 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,10 | 0,2154 | 0,2161 | 0,32 |
| 17 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,05 | 0,2692 | 0,2694 | 0,07 |
| 18 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 9,95 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |
| 19 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 20 | 1 | 3 | 2 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 |
| 21 | 1 | 3 | 5 | 10 | 9,95 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 |

NUEVAS ARGENTOMETRIAS DE MEZCLAS DE HALUROS...

TABLA XXVII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 f= 0,9983 puesto mls | Dis. de KI n/10 f= 0,9993 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encon- trado grs | Error aprox. ‰ | |
|-------------|--|--|------------------------------------|--|--|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2‰ gotas | Dis. de benci- dina al 1‰ gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,00 | 0,0538 | 0,0539 | 0,19 | |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 | |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 19,98 | 0,2154 | 0,2154 | 0,00 | |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 24,95 | 0,2692 | 0,2690 | -0,07 | |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 | |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,03 | 0,1077 | 0,1081 | 0,27 | |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 | |
| 8 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,98 | 0,1077 | 0,1076 | -0,09 | |
| 9 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 | |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 1 | 10 | 9,95 | 0,1077 | 0,1073 | -0,37 | |
| 11 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 | |
| 12 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,00 | 0,1077 | 0,1078 | 0,09 | |
| | | | <u>HNO₃ n 1</u> | | | | | | |
| | | | | n/100 f= 0,9983 | n/100 f= 0,9817 | grs x 10 | grs x 10 | | |
| 13 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5,03 | 0,0538 | 0,0533 | -0,93 | |
| 14 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | 0,65 | |
| 15 | 1 | 3 | 1 | 20 | 20,30 | 0,2154 | 0,2150 | -0,19 | |
| 16 | 1 | 3 | 1 | 25 | 25,40 | 0,2692 | 0,2690 | -0,07 | |
| 17 | 1 | 3 | 0,2 | 10 | 10,15 | 0,1077 | 0,1075 | -0,19 | |
| 18 | 1 | 3 | 0,5 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 | |
| 19 | 1 | 3 | 1 | 10 | 10,10 | 0,1077 | 0,1070 | -0,65 | |

TABLA XXVIII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n/1 mls | Dis de AgNO ₃ n/10 f=0,9983 puesto mls | Dis de NH ₄ CNS n/10 f=0,962 gastado mls | Ag+ puesto grs | Ag+ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|------------------------------------|--|--|--------------------------|------------------------------|--------------------------|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2% gotas | Dis. de bencidina al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 2 | 5 | 5,20 | 0,0538 | 0,0539 | 0,19 |
| 2 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 3 | 1 | 5 | 2 | 20 | 20,75 | 0,2154 | 0,2153 | -0,04 |
| 4 | 1 | 5 | 2 | 25 | 25,95 | 0,2692 | 0,2693 | 0,04 |
| 5 | 1 | 5 | 0,5 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |
| 6 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,40 | 0,1077 | 0,1079 | 0,19 |
| 7 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,35 | 0,1077 | 0,1074 | -0,28 |

B

PARTE EXPERIMENTAL

Valoración de $I^- + Cl^-$

Las volumetrías realizadas se refieren a mezclas de disoluciones de KCl y KI ambas a concentración n/10 y en medio nítrico con 2 mls de HNO_3 n.

Se colocan en un vaso las disoluciones de KI n/10 y KCl n/10, en las proporciones indicadas en la tabla n.º 29, se diluyen con una cantidad de agua igual a su volumen, excepto cuando la relación I^-/Cl^- es superior a 20, o inferior a 0,05, que entonces no se diluye. Una vez añadidos los 2 mls de HNO_3 , se adiciona el indicador constituido por 5 gotas de bencidina 1 % y 1 gota de vanadato al 2 % para una relación I^-/Cl^- de un orden superior a 0,05; cuando dicha relación es inferior a este valor, deberán ponerse 2 gotas de vanadato 2 %. El color de la disolución es amarillo.

Al añadir el nitrato de plata se forma un precipitado amarillo de ioduro de plata y el líquido sobrenadante se pone amarillo-verdoso, lo que dá al conjunto un color amarillo-verdoso; se conserva este tono durante toda la volumetría hasta unas gotas antes del punto de equivalencia correspondiente a la precipitación total de los ioduros, en que se nota un oscurecimiento y vira a violeta de una manera brusca; al seguir añadiendo más $AgNO_3$ se intensifica el color violeta, debido al mayor poder de adsorción del precipitado de cloruro de plata que se forma; cuando todo el Cl^- se ha precipitado se produce el segundo viraje, variando el conjunto agitado de violeta a amarillo-verdoso; el precipitado se decolora casi totalmente y el líquido queda amarillo-verdoso intenso.

Cuando el orden de relación de las concentraciones de I^- y Cl^- es inferior a 1/5 pero superior a 1/20 se produce una variante sobre la marcha detallada, referente, solamente, al primer viraje; como ya sabemos cuando se valora I^- aislado; la aparición del tono violeta corresponde a 1 gota antes del viraje, el cual consiste en el cambio brusco de este color a amarillo-verdoso; cuando la relación de concentraciones es superior a 1/5, se observó, en una serie de volumetrías comparadas con I^- aislado, y en mezcla con Cl^- , que para éstas la aparición del violeta se retrasaba, coincidiendo, con gran precisión como puede observarse en la tabla n.º 29, con el punto de equivalencia correspondiente a los ioduros; y ya no se produce el cambio por adición de una gota de sol. de $AgNO_3$ a amarillo, si no que se intensifica el color violeta a medida que añadimos Ag^+ , hasta llegar al punto de equivalencia de los cloruros, siendo, por lo tanto, esta aparición del color violeta lo que se toma como viraje correspondiente a los ioduros. Pues bien, cuando la relación de concentraciones es de un orden comprendido entre 1/5 y 1/20, el fenómeno ocurre como cuando se valora I^- aislados, es decir, cambia en un principio a violeta y luego a amarillo-verdoso, siendo este último cambio el que debe tomarse como viraje. Al seguir añadiendo Ag^+ vuelve otra vez a aparecer el color violeta correspondiente a la precipitación de Cl^- . Cuando la relación de las concentraciones es menor que 1/20 el color violeta aparece desde los primeros momentos, siendo el precipitado violeta, y el viraje consiste en el cambio brusco de este color a amarillo-verdoso. Igual que en el caso anterior, al seguir añadiendo Ag^+



vuelve a aparecer el color violeta intenso, hasta su viraje a amarillo en el p. e. de los cloruros.

Cuando la relación es I^-/Cl^- es igual a 10, el tono violeta, del gasto correspondiente al yoduro, es muy leve, el precipitado es violeta claro, y al seguir añadiendo Ag^+ se pone verdoso, al mismo tiempo que sobrenadando en el líquido quedan partículas de precipitado amarillas que dificultan la percepción del segundo viraje en el conjunto agitado, sobre todo cuando se está cerca del punto de equivalencia, lo que hace preciso mirar el líquido por transparencia cada vez que se le añade una gota; antes del viraje éste es violáceo y en el punto de equivalencia pasa a amarillo-verdoso.

Se llegó a valorar, con resultados muy aceptables, hasta 1 % de yoduro en su mezcla con Cl^- .

Valoración de $I^- + Br^-$

Las muestras se preparan de una manera análoga a las mezclas de $I^- + Cl^-$, con la única diferencia de que la cantidad de indicador se conserva constante para todos los valores de la relación de concentraciones, es decir, 5 gotas de bencidina al 1 % y 1 de vanadato al 2 %.

La volumetría sigue, en todo, las mismas variaciones que para la referida mezcla de $I^- + Cl^-$, cuando la relación de concentraciones en éstas es superior a 1/5, pero con colores más intensos, y los virajes más bruscos y limpios, lo que les hace más precisos.

Como puede observarse en la tabla n.º 30 que se acompaña, se llegó a valorar, con resultados aceptables I^- en su mezcla con Br^- desde un 4 % ($I^-/I^- + Br^-$), y sucesivamente Br^- , desde un 4 % también ($Br^-/I^- + Br^-$).

TABLA XXIX

| Indicador | | Puesto | | Gastado de AgNO ₃ n 10 | | Error aprox., % | |
|---|---|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|----------|
| Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2 % gotas | Dis. de bencidina al 1 % gotas | Dis. de KI n/10 mls | Dis. de KCl n/10 mls | Correspon- diente a KI mls | Correspon- diente a KCl mls | Para KI | Para KCl |
| 1 | 5 | 10 | 1 | 10,01 | 1,01 | 0,1 | 1,0 |
| 1 | 5 | 10 | 2 | 9,97 | 2,02 | - 0,3 | 1,0 |
| 1 | 5 | 10 | 5 | 9,96 | 5,02 | - 0,4 | 0,1 |
| 1 | 5 | 10 | 10 | 9,96 | 10,05 | - 0,4 | 0,5 |
| 1 | 5 | 5 | 10 | 4,97 | 10,03 | - 0,6 | 0,3 |
| 1 | 5 | 2 | 10 | 2,01 | 9,93 | 0,5 | - 0,7 |
| 1 | 5 | 1 | 10 | 1,01 | 9,95 | 1,0 | - 0,5 |
| 2 | 5 | 1 | 20 | 1,01 | 19,92 | 1,0 | - 0,5 |
| 2 | 5 | 1 | 25 | 1,00 | 24,89 | 0,0 | - 0,4 |
| 2 | 5 | 1 | 50 | 0,99 | 49,87 | - 1,0 | - 0,3 |
| 2 | 5 | 1 | 100 | 1,02 | 99,75 | 2,0 | - 0,3 |

TABLA XXX

| Indicador | | Puesto | | Gastado de AgNO ₃ n 10 | | Error aprox. % | |
|---|---------------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------|
| Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2 % gotas | Dis. de ben- cidina al 1% gotas | Dis. de KI n/10 mls | Dis. de KBr n/10 mls | Correspon- diente a KI mls | Correspon- diente a KBr mls | Para KI | Para KBr |
| 1 | 5 | 25 | 1 | 25,10 | 1,01 | 0,4 | 1,0 |
| 1 | 5 | 20 | 1 | 20,06 | 1,01 | 0,3 | 1,0 |
| 1 | 5 | 10 | 1 | 10,04 | 1,01 | 0,4 | 1,0 |
| 1 | 5 | 10 | 2 | 10,05 | 0,99 | 0,5 | -1,0 |
| 1 | 5 | 20 | 5 | 20,12 | 4,97 | 0,5 | -0,6 |
| 1 | 5 | 10 | 4 | 9,97 | 4,03 | -0,5 | 0,7 |
| 1 | 5 | 10 | 5 | 9,95 | 5,03 | -0,5 | 0,6 |
| 1 | 5 | 10 | 10 | 10,00 | 10,02 | 0,0 | 0,2 |
| 1 | 5 | 5 | 10 | 5,02 | 10,05 | 0,4 | 0,5 |
| 1 | 5 | 4 | 10 | 3,97 | 10,05 | -0,7 | 0,5 |
| 1 | 5 | 5 | 20 | 4,97 | 20,08 | -0,6 | 0,4 |
| 1 | 5 | 2 | 10 | 2,00 | 10,05 | 0,0 | 0,5 |
| 1 | 5 | 1 | 10 | 1,00 | 9,97 | 0,0 | -0,3 |
| 1 | 5 | 1 | 20 | 0,99 | 20,03 | -1,0 | 0,2 |
| 1 | 5 | 1 | 25 | 0,99 | 25,07 | -1,0 | 0,4 |



VIII

EL SISTEMA INDICADOR VANADATO-TETRABASE EN LA ARGENTOMETRIA DE I⁻ JUNTO A Cl⁻

El comportamiento del sistema indicador vanadato-tetrametildiaminodifenilmetano es similar al de los sistemas anteriores.

Destaca una intensidad muy grande, tono morado fuerte, de su viraje, en la valoración de I⁻ con Ag⁺; y su resistencia a la acidez.

La gráfica 11 en su trozo A C, que señala una fuerte oxi-adsorción confirma las excelentes características de la brusquedad que aprovechamos en la volumetría de que damos cuenta después.

Con estas cualidades no es de extrañar que haya servido igualmente, con gran intensidad de cambio, para la determinación de I⁻ junto a Cl⁻; cuyo proceso corresponde al mismo mecanismo ya explicado. (Véase VI y VII).

No nos puede servir para señalar el segundo viraje, es decir, el correspondiente a la precipitación del Cl⁻, por la misma razón por la que no es útil para la volumetría inversa de Ag⁺ con I⁻. Es decir, por ser retenido el colorante tan fuertemente por el Ag I, que no hay posibilidad de que los Ag⁺ en exceso le desplacen.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

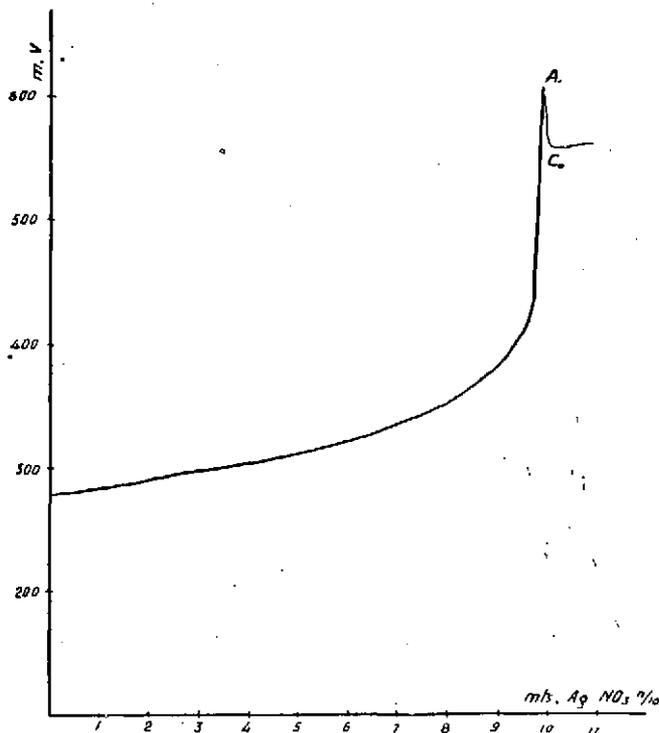
Disoluciones de AgNO₃ n/10 y n/100.—Como se ha indicado.

Disoluciones de KI n/10.—Se preparó esta disolución por pesada del producto puro, desecado a 150°. Las disoluciones n/100 se obtuvieron por dilución en un matraz aforado.



10 mls de sol. de KI %
 5 " " " HNO_3 n
 5 gotas " " tetrabase 0,5 %
 1 " " " KVO_3 al 2 %
 Valorado con sol. de $AgNO_3$ %

| mls | $AgNO_3$ % | m.v |
|-------|------------|-------|
| 0.00 | " | 277 |
| 1.00 | " | 283.5 |
| 3.00 | " | 297 |
| 5.00 | " | 312 |
| 7.00 | " | 334.5 |
| 8.00 | " | 352 |
| 9.00 | " | 379 |
| 9.50 | " | 410 |
| 9.70 | " | 437 |
| 9.80 | " | 522 |
| 9.85 | " | 546 |
| 9.91 | " | 609 |
| 9.95 | " | 575 |
| 10.00 | " | 558 |
| 10.50 | " | 857 |
| 11.00 | " | 559.5 |



Gráfica 11

Disoluciones de KCl n/10.—Preparada de la misma forma que las anteriores.

Disolución de vanadato potásico al 2 %.—Como se indicó anteriormente.

Disolución alcohólica de tetrametildiaminodifenilmetano (tetrabase) al 0,5 %.—Preparada disolviendo 0,5 grs en alcohol de 95° hasta completar 100 mls de solución.

Valoraciones de I^-

La muestra de I^- se coloca en un vaso y se diluye con un volumen igual de agua, si la concentración es n/10; y no se diluye si es n/100; se añade al ácido nítrico y después el sistema indicador formado por 5 gotas de tetrabase al 0,5 % y 1 gota de vanadato al 2 %. La disolución queda de color amarillo

La acidez mínima que ha de utilizarse para las volumetrías, utilizando este sistema, es de 2 mls de HNO_3 por cada 20 mls de muestra, lo que corresponde a un medio de 0,09 n. en HNO_3 .

Al añadir Ag^+ se forma un precipitado de un tono carne cuando la acidez

es pequeña, y amarillo a mayor acidez, el líquido, que sobrenada, es amarillo; unas gotas antes del punto de equivalencia se oscurece a un tono ladrillo, vi-rando muy espectacularmente a morado intenso y quedando el líquido decolorado, con un leve tinte amarillento.

La resistencia máxima a la acidez, para las muestras de concentración $n/10$, corresponde a un medio $2,4 \cdot n$. en HNO_3 ; y para las muestras $n/100$ a un medio $1,33 \cdot n$. en HNO_3 .

Valoraciones de I^- junto a Cl^-

Las muestras se preparan mezclando las disoluciones de KI $n/10$ y KCl $n/10$ en las proporciones indicadas en la tabla que se acompaña, diluyéndolas con un volumen igual de agua. Se añaden 5 mls de HNO_3 n , y luego se adiciona el indicador constituido por 5 gotas de tetrabase $0,5\%$ y 1 gota de vanadato al 2% si la relación de las concentraciones I^- a Cl^- es superior a $1/5$; si es igual a este valor o menor se ponen 2 mls de HNO_3 n , y el vanadato se aumenta a 2 gotas.

Al añadir la disolución de nitrato de plata se forma un precipitado de color carne, que se oscurece cerca del punto de equivalencia correspondiente a la precipitación completa de los ioduros, el líquido es amarillo violáceo; en dicho punto de equivalencia se observa un cambio brusco a morado, quedando el precipitado morado intenso.

Con este sistema se ha podido valorar I^- junto con Cl^- , desde un 10% de los primeros con respecto a la mezcla, hasta que la cantidad de Cl^- es un 4% .



TABLA XXXI

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n mls | Dis. de KI n/10 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 puesto mls | I ⁻ puesto grs | I ⁻ encontrado grs | Error aprox. % | |
|-------------|--|---|-----------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------|--|
| | Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2% gotas | Dis. de tetra- base al 0,5 % gotas | | | | | | | |
| 1 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5,01 | 0,0635 | 0,0636 | 0,20 | |
| 2 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,02 | 0,1269 | 0,1272 | 0,20 | |
| 3 | 1 | 5 | 5 | 20 | 20,03 | 0,2538 | 0,2542 | 0,15 | |
| 4 | 1 | 5 | 5 | 25 | 25,00 | 0,3173 | 0,3173 | 0,00 | |
| 5 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,96 | 0,1269 | 0,1264 | -0,40 | |
| 6 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,02 | 0,1269 | 0,1272 | 0,20 | |
| 7 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,05 | 0,1269 | 0,1276 | 0,50 | |
| | | | <u>HNO₃ 4 n</u> | | | | | | |
| 8 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,03 | 0,1269 | 0,1273 | 0,30 | |
| 9 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,03 | 0,1269 | 0,1273 | 0,30 | |
| 10 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,06 | 0,1269 | 0,1277 | 0,60 | |
| 11 | 1 | 5 | 20 | 10 | 10,05 | 0,1269 | 0,1276 | 0,50 | |
| 12 | 1 | 5 | 30 | 10 | 10,02 | 0,1269 | 0,1272 | 0,20 | |
| | | | <u>HNO₃ con.</u> | | | | | | |
| 13 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,02 | 0,1269 | 0,1272 | 0,20 | |
| 14 | 1 | 5 | 2 | 10 | 9,96 | 0,1269 | 0,1264 | -0,40 | |
| | | | <u>HNO₃ n</u> | | | | | | |
| 15 | 1 | 5 | 5 | <u>n/100</u> 5 | <u>n/100</u> 5,04 | <u>grs x 10</u> 0,0635 | <u>grs x 10</u> 0,0640 | 0,80 | |
| 16 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,05 | 0,1269 | 0,1276 | -0,50 | |
| 17 | 1 | 5 | 5 | 20 | 20,10 | 0,2538 | 0,2551 | 0,50 | |
| 18 | 1 | 5 | 5 | 25 | 25,10 | 0,3173 | 0,3187 | 0,40 | |
| 19 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,08 | 0,1269 | 0,1279 | 0,80 | |
| 20 | 1 | 5 | 5 | 10 | 10,05 | 0,1269 | 0,1276 | 0,50 | |
| 21 | 1 | 5 | 10 | 10 | 10,05 | 0,1269 | 0,1276 | 0,50 | |
| | | | <u>HNO₃ 4 n</u> | | | | | | |
| 22 | 1 | 5 | 1 | 10 | 10,02 | 0,1269 | 0,1272 | 0,20 | |
| 23 | 1 | 5 | 2 | 10 | 10,02 | 0,1269 | 0,1272 | 0,20 | |
| 24 | 1 | 5 | 5 | 10 | 9,95 | 0,1269 | 0,1263 | -0,50 | |
| 25 | 1 | 5 | 10 | 10 | 9,95 | 0,1269 | 0,1263 | -0,50 | |



TABLA XXXII
Determinaciones de I⁻ en presencia de Cl⁻

| Indicador | | HNO ₃ n | Puesto | | AgNO ₃ n/10 gastado correspon- diente a KI | Error aprox. % |
|--|---|--------------------|------------------------------|-------------------------------|--|----------------------|
| Dis. de meta- vanadato po- tásico al 2‰ gotas | Dis. de tetrabase al 0,5 ‰ gotas | | Dis. de KI n/10 mls | Dis. de KCl n/10 mls | | |
| 2 | 5 | 2 | 1 | 10 | 1,01 | 1,0 |
| 2 | 5 | 2 | 2 | 10 | 2,01 | 0,5 |
| 1 | 5 | 5 | 5 | 10 | 5,03 | 0,6 |
| 1 | 5 | 5 | 10 | 10 | -10,02 | 0,2 |
| 1 | 5 | 5 | 10 | 5 | 10,00 | 0,0 |
| 1 | 5 | 5 | 10 | 2 | 9,96 | -0,4 |
| 1 | 5 | 5 | 10 | 1 | 9,96 | -0,4 |
| 1 | 5 | 5 | 20 | 1 | 20,10 | 0,5 |
| 1 | 5 | 5 | 25 | 1 | 25,10 | 0,3 |

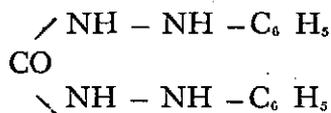


IX

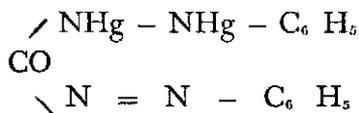
LOS SISTEMAS INDICADORES. MOLIBDATO-DIFENILCARBAZIDA Y Hg_2^{+2} -DIFENILCARBAZIDA EN LAS ARGENTOMETRIAS DE LAS MEZCLAS DE $I^- + Cl^-$

De todos es bien conocida la seleccionada reacción de Hg_2^{+2} con la difenilcarbazona, o su carbazona (26). Y también es bien conocido que el ión molibídico interfiere, aún en medio ácido, por dar también la misma reacción.

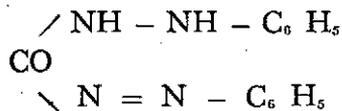
Según se admite, los iones Hg_2^{+2} originan con la difenilcarbazona



el compuesto:



lo que supone previamente la oxidación de la difenilcarbazona a la difenilcarbazona:



es justamente la difenilcarbazona la que fué empleada por Chirnoaga (6) en la determinación separada de los haluros, en medio que no resiste la acidez.



El sistema Hg_2^{+2} -difenilcarbazona en medio ácido en presencia de I^- (a pesar de que podría suponer una reacción de dismutación entre I^- y Hg_2^{+2}) se comporta, en cambio, como muy ácido-resistente.

Esto nos ha permitido en primer término la determinación de haluros en condiciones de mayor acidez y con virajes algo distintos a los que dió a conocer aquel autor empleando la difenilcarbazona.

Y sobre todo se ha mostrado eficiente, lo que no fué hecho hasta ahora, para las mezclas de $I^- + Cl^-$ en cuya argentometría se logra una grandísima intensidad de cambio, tanto para el primer viraje (precipitación total de AgI), como para el segundo (indicación de la precipitación total del Cl^-).

Circunstancias similares, aunque bastante menos sensibles que con el sistema Hg_2^{+2} -difenilcarbazona, se encuentran con el sistema molibdato-difenilcarbazona.

Como puede comprobarse, observando las indicaciones de los virajes en la parte experimental que sigue, el comportamiento de estos sistemas los incluye en los de tipo ácido.

La oxidación previa necesaria a difenilcarbazona, una vez eliminado el I^- , cuando se valoran I^- aisladamente, o I^- en sus mezclas con Cl^- , los clasifica como sistemas de oxi-adsorción.

Encontramos así por vez primera un indicador de oxi-adsorción no de tipo básico, sino ácido.

A

DETERMINACIONES DEL I^- CON Ag^+

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de $AgNO_3$ n/10.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución de KI n/10.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución de molibdato sódico al 5 %.—Preparada disolviendo 5 gramos de molibdato sódico en agua hasta completar 100 mls.

Disolución de difenilcarbazona al 1 %.—Preparada disolviendo un gramo de difenilcarbazona en alcohol de 95° hasta completar 100 mls.

PROCEDIMIENTO

Colocada la muestra de KI n/10 en un vaso, se diluye con un volumen igual de agua destilada, se añade el ácido nítrico y después el indicador, formado por 5 gotas de difenilcarbazona y 4 gotas de molibdato sódico al 5 %.

La muestra así preparada es de color rosa, al añadir Ag^+ se produce un líquido de color amarillo canario que se conserva muy uniforme durante la volumetría.



Una gota antes del punto de equivalencia coagula el precipitado, que es amarillo, y en el punto de equivalencia se colorea bruscamente en azul; el líquido queda transparente, levemente azulado, con fuerte acidez los tonos son más suaves y el precipitado pasa a verde.

Este sistema indicador es muy sensible a la acción de la luz por lo que hay que realizar las volumetrías en una luz no muy intensa.

La resistencia a la acidez resultó ser la correspondiente a un medio de 0,8 n. en HNO_3 .

TABLA XXXIII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n mls | Dis. de KI n/10 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 gastado mls | I ⁻ puesto grs | I ⁻ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|---|---|---------------------------|--|--|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de mo- libdato só- dico al 5% gotas | Dis. de dife- nilcarbazi- da al 1% gotas | | | | | | |
| 1 | 4 | 5 | 2 | 5 | 5,02 | 0,0635 | 0,0637 | 0,4 |
| 2 | 4 | 5 | 2 | 10 | 10,01 | 0,1269 | 0,1270 | 0,1 |
| 3 | 4 | 5 | 2 | 20 | 20,05 | 0,2538 | 0,2544 | 0,3 |
| 4 | 4 | 5 | 2 | 25 | 25,02 | 0,3173 | 0,3176 | 0,1 |
| 5 | 4 | 5 | 1 | 10 | 9,99 | 0,1269 | 0,1268 | -0,1 |
| 6 | 4 | 5 | 2 | 10 | 9,99 | 0,1269 | 0,1268 | -0,1 |
| 7 | 4 | 5 | 5 | 10 | 9,99 | 0,1269 | 0,1268 | -0,1 |
| 8 | 4 | 5 | 10 | 10 | 9,99 | 0,1269 | 0,1268 | -0,1 |
| | | | <u>HNO₃ 4n</u> | | | | | |
| 9 | 4 | 5 | 2 | 10 | 9,99 | 0,1269 | 0,1268 | -0,1 |
| 10 | 4 | 5 | 5 | 10 | 9,99 | 0,1269 | 0,1268 | -0,1 |



B

DETERMINACIONES DE I⁻ JUNTO A Cl⁻ CON Ag⁺

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de KI n/10.—Que se valora gravimétricamente.

Disolución de KCl n/10.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución de molibdato sódico al 5 %.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución alcohólica de difenilcarbazida al 1 %.—Véase pág. citada antes.

Disolución de AgNO₃ n/10.—Que se contrasta de la siguiente manera: a 10 mls de la disolución de yoduro potásico 0,1 n anterior valorada gravimétricamente, se le añaden 5 mls de disolución de cloruro potásico 0,1 n, 2 mls de ácido nítrico normal, 5 g. de difenilcarbazida y 5 g. de molibdato de sodio, y entonces se le añade la disolución de nitrato de plata hasta viraje: Es indispensable esta adición de cloruro potásico para contrastar el nitrato de plata, porque de lo contrario los errores en el método analítico de determinación de yoduros en presencia de cloruros serían de + 1 % en todas las determinaciones.

PROCEDIMIENTO

La muestra problema preparada con la mezcla de una disolución de KI n/10 y otra de KCl n/10 en las proporciones que indica la tabla n.º 34, que se acompaña, se coloca en un vaso, se añaden 2 mls de HNO₃ n y el indicador, constituido por 5 gotas de difenilcarbazida al 1 % y 5 gotas de molibdato sódico al 5 %. Seguidamente se procede a añadir la disolución n/10 de AgNO₃ hasta que el precipitado amarillo-verdoso de yoduro de plata vira a verde-azulado.

El viraje es brusco y se produce en el punto estequiométrico correspondiente al yoduro existente en el problema.

Se observa que no influye en la percepción del viraje la variación del número de gotas del indicador, pudiendo emplearse sin error de 1 a 8 gotas de difenilcarbazida.

Se requiere una acidez mínima que corresponde a 0,5 mls de HNO₃ n para muestra de 10 mls.

La sensibilidad del viraje se encuentra algo disminuída al aumentar la cantidad de Cl⁻.

Se realizaron valoraciones con cantidades que corresponden desde el 10 % de I⁻ en la mezcla, al 10 % de Cl⁻ en la mezcla.



TABLA XXXIV

Determinación de ioduros en presencia de cloruros

| Indicador | | HNO ₃ n | Puesto | | Gastado | Error aprox. % |
|---|---|--------------------|----------------|-----------------|--|----------------------|
| Molibdato de sodio al 5‰ gotas | Difenilcar- bazida al 1‰ gotas | | KI n/10 mls | KCl n/10 mls | AgNO ₃ n/10 correspondiente a I ⁻ f= 0,99 | |
| 5 | 5 | 2 | 10 | 1 | 10,08 | -0,2 |
| 5 | 5 | 2 | 10 | 2 | 10,12 | 0,2 |
| 5 | 5 | 2 | 10 | 3 | 10,10 | 0,0 |
| 5 | 5 | 2 | 10 | 5 | 10,08 | -0,2 |
| 5 | 5 | 2 | 10 | 7 | 10,10 | 0,0 |
| 5 | 5 | 2 | 10 | 10 | 10,10 | 0,0 |
| 5 | 5 | 2 | 7 | 10 | 7,09 | 0,2 |
| 5 | 5 | 2 | 5 | 10 | 5,08 | 0,6 |
| 5 | 5 | 2 | 3 | 10 | 3,05 | 0,6 |
| 5 | 5 | 2 | 2 | 10 | 2,03 | 0,5 |
| 5 | 5 | 2 | 1 | 10 | 1,04 | 3,0 |

C

VALORACION DE Cl^- , Br^- , I^- CON Ag^+ Y EL SISTEMA INDICADOR Hg_2^{+2} - DIFENILCARBAZIDA

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de AgNO_3 n/10.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución de KCl n/10.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución de KBr n/10.—Se prepara esta disolución por pesada del producto puro, desecado a 150°

Disolución de KI n/10.—Como se indicado anteriormente.

Disolución de difenilcarbazida al 1 %.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución de nitrato mercurioso n/10.—Se prepara disolviendo 2,8 grs de nitrato mercurioso en agua destilada hasta completar 100 mls y poniendo mercurio libre para evitar la oxidación a sal mercúrica.

Disolución de carbonato amónico al 10 %.—Preparada disolviendo 10 grs de carbonato amónico en 90 mls de agua.

PROCEDIMIENTO

Las disoluciones de Cl^- , Br^- y I^- se diluyen con un volumen igual de agua, se les añade el indicador, constituido por 5 gotas de difenilcarbazida 1 % y 1 de nitrato mercurioso n/10 y por último se les añade el ácido nítrico. En el caso del yoduro también se hacen las determinaciones en presencia de un ml de carbonato amónico al 10 % en vez del ácido.

En medio nítrico al añadir el nitrato de plata se pone, blanco lechoso el Cl^- y Br^- y amarillo canario el I^- , estos colores permanecen muy uniformes durante toda la valoración, una gota antes del punto de equivalencia coagula el precipitado siendo blanco, así como el líquido que sobrenada para el Cl^- ; amarillento y el líquido blanco para el Br^- y amarillo y el líquido también amarillo para el I^- ; con una gota más se produce un viraje brusco y muy vistoso en los tres casos, por la brillantez de los colores que se obtienen. El Cl^- se pone azul celeste, el Br^- azul verdoso y el I^- verde manzana; el color lo toma el precipitado, el líquido queda incoloro.

Estas volumetrías necesitan una acidez mínima de 0,5 mls de HNO_3 n en 25 mls de muestra. La acidez máxima que resisten, todas ellas, es la correspondiente a un medio 0,2 n en HNO_3 .

En el caso de la volumetría de I^- con carbonato amónico, el líquido que, en un principio es rosa, al añadir el AgNO_3 n/10 pasa a amarillo, color que se mantiene durante toda la valoración de una manera muy uniforme; en el punto de equivalencia cambia bruscamente el color a verde, sin coagular el precipitado, con una o dos gotas más coagula éste que es verde manzana, y el líquido queda incoloro.

En todas las volumetrías con estos sistemas indicadores, hay que procurar, que, una vez preparada la muestra, se empiece la valoración inmediatamente, evitando la acción de la luz intensa; deberá realizarse, por consiguiente, con luz difusa, no siendo de intensidad mayor que la indispensable para la observación, no penosa, de los virajes; pues es muy fotosensible por sí solo, y favorece, además, la descomposición fotoquímica del haluro argéntico.

Todas las muestras que, una vez acabada la volumetría, han quedado expuestas a la luz, se han descompuesto con gran celeridad.



TABLA XXXV

| Exp. n.º | Dis. de difenil- carbazona 1 % | Dis. de hidrato mercurioso n 10 | HNO ₃ n. | Dis. de KCl n 10 puesto | Dis. de AgNO ₃ n/10 gastado | Cl ⁻ puesto | Cl ⁻ encontrado | Error aprox. % |
|-------------|---|--|---------------------|-------------------------------|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------|
| | gotas | gotas | | mls | mls | mls | grs | |
| 1 | 5 | 1 | 0,5 | 1 | 1,01 | 0,00355 | 0,00358 | 1,00 |
| 2 | 5 | 1 | 0,5 | 2 | 1,99 | 0,00709 | 0,00706 | - 0,50 |
| 3 | 5 | 1 | 0,5 | 5 | 5,01 | 0,0177 | 0,0178 | 0,20 |
| 4 | 5 | 1 | 0,5 | 10 | 10,01 | 0,0355 | 0,0355 | 0,10 |
| 5 | 5 | 1 | 0,5 | 20 | 19,99 | 0,0709 | 0,0709 | 0,05 |
| 6 | 5 | 1 | 0,5 | 25 | 25,01 | 0,0886 | 0,0887 | 0,04 |
| 7 | 5 | 1 | 1 | 10 | 9,99 | 0,0355 | 0,0354 | - 0,10 |
| 8 | 5 | 1 | 2 | 10 | 10,02 | 0,0355 | 0,0356 | 0,20 |
| 9 | 5 | 1 | 5 | 10 | 10,04 | 0,0355 | 0,0356 | 0,40 |

TABLA XXXVI

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n | Dis. de KBr n/10 puesto | Dis. de AgNO ₃ n/10 gastado | Br ⁻ puesto | Br ⁻ encon- trado | Error aprox. % |
|-------------|---|---|--------------------|-------------------------------|---|---------------------------|------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de dife- nilcarbazona al 1 % | Dis. de ni- trato mercu- rioso n/10 | | | | | | |
| | gotas | gotas | mls | mls | mls | grs | grs | |
| 1 | 5 | 1 | 0,5 | 5 | 4,98 | 0,0400 | 0,0398 | - 0,40 |
| 2 | 5 | 1 | 0,5 | 10 | 9,98 | 0,0799 | 0,0798 | - 0,20 |
| 3 | 5 | 1 | 0,5 | 20 | 19,97 | 0,1598 | 0,1596 | - 0,15 |
| 4 | 5 | 1 | 0,5 | 25 | 25,02 | 0,1998 | 0,1999 | 0,08 |
| 5 | 5 | 1 | 1 | 10 | 9,98 | 0,0799 | 0,0798 | - 0,20 |
| 6 | 5 | 1 | 2 | 10 | 10,02 | 0,0799 | 0,0801 | 0,20 |
| 7 | 5 | 1 | 5 | 10 | 10,04 | 0,0799 | 0,0802 | 0,40 |

TABLA XXXVII

| Exp. n.º | Indicador | | HNO ₃ n mls | Dis. de KI n/10 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 gastado mls | I ⁻ puesto grs | I ⁻ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|---------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de dife- nilcarbazona al 1 % gotas | Dis. de ni- trato mercurio n/10 gotas | | | | | | |
| 1 | 5 | 1 | 0,5 | 1 | 1,00 | 0,0127 | 0,0127 | 0,0 |
| 2 | 5 | 1 | 0,5 | 2 | 2,01 | 0,0254 | 0,0255 | 0,5 |
| 3 | 5 | 1 | 0,5 | 5 | 4,99 | 0,0635 | 0,0633 | -0,2 |
| 4 | 5 | 1 | 0,5 | 10 | 9,97 | 0,1269 | 0,1266 | -0,3 |
| 5 | 5 | 1 | 0,5 | 20 | 19,96 | 0,2538 | 0,2533 | -0,2 |
| 6 | 5 | 1 | 0,5 | 25 | 25,03 | 0,3173 | 0,3176 | 0,1 |
| 7 | 5 | 1 | 1 | 10 | 9,95 | 0,1269 | 0,1263 | -0,5 |
| 8 | 5 | 1 | 2 | 10 | 10,00 | 0,1269 | 0,1269 | 0,0 |
| 9 | 5 | 1 | 3 | 10 | 10,00 | 0,1269 | 0,1269 | 0,0 |
| 10 | 5 | 1 | 5 | 10 | 10,04 | 0,1269 | 0,1274 | 0,4 |

TABLA XXXVIII

| Exp. n.º | Indicador | | Dis. de car- bonato amó- nico al 10 % mls | Dis. de KI n/10 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 gastado mls | I ⁻ puesto grs | I ⁻ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|--|--|--|--|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de dife- nilcarbazona al 1 % gotas | Dis. de ni- trato mercurio n/10 gotas | | | | | | |
| 1 | 5 | 1 | 1 | 1 | 1,00 | 0,0127 | 0,0127 | 0,0 |
| 2 | 5 | 1 | 1 | 2 | 1,99 | 0,0254 | 0,0253 | -0,5 |
| 3 | 5 | 1 | 1 | 5 | 4,98 | 0,0635 | 0,0632 | -0,4 |
| 4 | 5 | 1 | 1 | 10 | 9,98 | 0,1269 | 0,1267 | -0,2 |
| 5 | 5 | 1 | 1 | 20 | 20,04 | 0,2538 | 0,2543 | 0,2 |
| 6 | 5 | 1 | 1 | 25 | 25,04 | 0,3173 | 0,3178 | 0,2 |



D

VALORACION DE $I^- + Cl^-$ CON Ag^+ Y EL SISTEMA Hg_2^{+2} - DIFENIL-CARBAZIDA

REACTIVOS UTILIZADOS

Los mismos que se indican en la página 615.

PROCEDIMIENTO

La muestra obtenida con la mezcla de las disoluciones $n/10$ de KI y de KCl en las proporciones que se indican en la tabla n.º 39 se diluye en un volumen igual de agua y se le adicionan el indicador constituido por 5 gotas de difenilcarbazida 1 % y una gota de nitrato mercurioso $n/10$ y, por último, 1 ml de carbonato amónico; la disolución toma un color rosa.

Al añadir Ag^+ adquiere un color amarillo canario, que conserva a lo largo de la valoración, para virar a verde manzana en el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad puesta de ioduro; en este momento se procede a añadir gota a gota agitando, ácido nítrico normal, hasta conseguir que vuelva a aparecer el color amarillo canario; suele bastar en este caso con unas 15 gotas, pero no hay inconveniente en rebasar esta cifra, ya que no es perjudicial un exceso de acidez por la gran tolerancia del 2.º viraje. Una vez que la muestra ha adquirido, otra vez, el color amarillo, se continúa la argentometría. Un par de mls antes de llegar al segundo viraje, se produce la coagulación del precipitado, siendo éste amarillo, y el líquido también amarillo, en el punto de equivalencia, correspondiente a la precipitación de todo el cloruro, se observa un viraje, muy intenso y brusco, a verde manzana; quedando el precipitado teñido de este color y el líquido opalescente verdoso.

En estas volumetrías hay que tomar las mismas precauciones, que se han indicado con los haluros aislados, para resguardar las muestras de la luz intensa.

Ni que decir tiene, que en éstas como en todas las volumetrías del presente trabajo, es necesario una agitación constante y fuerte para poder apreciar en todos sus detalles los fenómenos que en ellas se producen.

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

Se tomó una muestra preparada con 10 mls de KI $n/10$ y 10 mls de KCl $n/10$; a la cual, después de diluir, se añadieron 5 mls de HNO_3 $4n$, y 5 gotas de difenilcarbazida 1 %; la disolución quedó incolora; se procedió, enseñada, a neutralizar con NaOH $5n$ su acidez, hasta la aparición de tono rosado; ya en estas condiciones puede realizarse la argentometría, para lo que se agrega el nitrato mercurioso y el carbonato amónico antes recomendado.

Con este sistema se valoraron mezclas de un 16 % de I^- en el total ($I^-/I^- + Cl^-$) y sucesivamente en Cl^- ($Cl^-/I^- + Cl^-$) también del 16 %.



T A B L A XXXIX

| Dis. de dife- nilcarbazona al 1 %. | Dis. de ni- trato mercurio n/10 | Dis. de car- bonato amó- nico 10 %. | Puesto | | AgNO ₃ n/10 gastado | | Error aprox. %. | |
|--|---------------------------------------|---|--------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------|----------|
| | | | Dis. de KI n/10 | Dis. de KCl n/10 | Correspon- diente a KI | Correspon- diente a KCl | Para KI | Para KCl |
| gotas | gotas | mls | mls | mls | mls | mls | | |
| 5 | 1 | 1 | 2 | 10 | 2,01 | 9,99 | 0,5 | -0,1 |
| 5 | 1 | 1 | 4 | 10 | 3,98 | 10,01 | -0,5 | 0,1 |
| 5 | 1 | 1 | 5 | 10 | 5,00 | 10,00 | 0,0 | 0,0 |
| 5 | 1 | 1 | 10 | 10 | 9,98 | 10,04 | -0,2 | 0,4 |
| 5 | 1 | 1 | 10 | 5 | 10,01 | 5,01 | 0,1 | 0,2 |
| 5 | 1 | 1 | 10 | 4 | 10,02 | 3,98 | 0,2 | -0,5 |
| 5 | 1 | 1 | 10 | 2 | 10,01 | 1,99 | 0,1 | -0,5 |

X

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

La teoría de los indicadores de oxi-adsorción presentada de una manera escueta en (III) permite prever las condiciones más favorables para la investigación de un sistema de dicho tipo capaz de conducir, dentro de lo que permite la diferencia de los productos de solubilidad del AgBr y AgCl , a la volumetría de las mezclas de $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$.

Este problema no sólo no ha sido resuelto hasta ahora, sino que tampoco se encuentran indicaciones que guíen al investigador y que sean siquiera orientaciones de trabajo.

Nos pareció, partiendo de los conceptos que hemos esbozado, que un indicador redox de potencial alto (superior al sistema $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^- \approx 1,09$) en presencia de una pequeña cantidad de oxidante de potencial ligeramente inferior, igual o superior al del sistema $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ podría resolver el problema.

A tal fin se pensó, como indicador, en la fenantrolina ferrosa, que en un medio suficientemente ácido, tiene un potencial de oxidación (viraje de rojo a azul) casi análogo, aunque ligeramente superior, al del sistema $\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$; y como oxidante, en una pequeña cantidad de bromato potásico que, actuando sobre el bromuro, se transforma en el sistema Br_2/Br^- ,

En tales condiciones, si a una mezcla de bromuro más cloruro, en medio ácido con nítrico, se añaden algunas gotas de fenantrolina ferrosa y unas gotas de bromato potásico, y después se efectúa la argentometría,

el AgBr que vaya precipitando no deberá retener la forma oxidada del colorante hasta que, por eliminación de los iones Br^- , aumente el potencial del medio lo suficiente para la oxidación del indicador, cuya forma oxidada deberá retenerse por la fase absorbente justamente poco antes del p. e., desplazado el equilibrio de oxidación de una manera similar a como el ioduro de plata que precipita a partir de las mezclas de $\text{I}^- + \text{Br}^-$ retiene la forma oxidada de la bencidina.

Como en nuestros primeros ensayos pudimos comprobar, que este supuesto lo confirmaba la experiencia, consiguiéndose en las proximidades del punto estequiométrico correspondiente a la precipitación de los Br^- , una perfecta decoloración (no puede decirse tono azul), decidimos primeramente estudiar el comportamiento del indicador fenantrolina ferrosa en el curso de la precipitación de muestras nítricas de Br^- con Ag^+ .

Esto nos llevó al conocimiento de la gran absorbibilidad del colorante por el AgBr, al que tiñe de rosa, durante el curso de la precipitación, a la gran influencia de la luz, y a conseguir aplicar ese indicador como de adsorción para dicha argentometría.

Como el problema de la determinación de Br^- junto a Cl^- aún no ha quedado resuelto, no presentaríamos ahora el estudio de su utilización en la argentometría de Br^- aisladamente si no se hubiese mostrado la fenantrolina ferrosa con una gran cualidad ácido-resistente; sobre todo con la característica destacada de su gran resistencia a los medios fuertemente fosfóricos, cuya agresividad hacia los indicadores de adsorción es bien conocida.

He aquí el estudio realizado.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de AgNO_3 , n/10.—Como se ha indicado anteriormente.

Disolución de NaBr n/10—Igual que la anterior.

Disolución de fenantrolina ferrosa al 0,5 %.—Se disuelve 0,5 grs de sustancia en 99,5 mls de agua.

PROCEDIMIENTO

0,1 mls de la disolución de bromuro sódico colocada en un vaso, se diluye con un volumen igual de agua, se añade el ácido y luego el indicador, consistente en 5 gotas de disolución de fenantrolina ferrosa a 0,5 %. La muestra así preparada es de color rosa; al adicionar Ag^+ se forma un precipitado de color rosa y líquido blancuzco, en el punto estequiométrico el precipitado expulsa el colorante al líquido, éste queda fuertemente coloreado de rosa; el precipitado queda con un tono gris-amarillento, y el conjunto agitado vira de rosa a color azafrán muy perceptible.



Realizamos estas volumetrías en medios fuertemente ácidos: con HNO_3 concentrado ($d=1,33$), llegamos a valorar muestras con 5 mls de ácido por 25 mls de líquido total, lo que supone una acidez de 2,2 n. Con ácido sulfúrico concentrado ($d=1,841$), se llegó a 8 mls de ácido por 28 mls de muestra, lo que supone un medio 10,2 n en H_2SO_4 . Y por fin, con H_3PO_4 concentrado es donde llegamos a mayores resistencias, siendo éste el carácter más peculiar de este indicador, ya que hicimos volumetrías con 20 mls de H_3PO_4 concentrado ($d=1,87$) en 40 mls de líquido total, es decir, en medio 28,5 n. en H_3PO_4 .

Pudimos observar que era condición precisa, para poder ver bien los virajes, realizar estas argentometrías alejados de la luz intensa, debiendo ser ésta nada más que la precisa para no hacer penosa la observación del viraje.

Acompañamos la tabla n.º 40 en donde están recogidos los resultados de las volumetrías realizadas.

TABLA XL

| Exp. n.º | Indicador | | Dis. de NaBr n/10 puesto mls | Dis. de AgNO ₃ n/10 gastado mls | Br ⁻ puesto grs | Br ⁻ encontrado grs | Error aprox. % |
|-------------|--|---------------------------|--|--|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| | Dis. de fenan- trolina ferro- sa al 0,5 % gotas | HNO ₃ n mls | | | | | |
| 1 | 5 | 5 | 5 | 5,03 | 0,0400 | 0,0402 | 0,60 |
| 2 | 5 | 5 | 10 | 10,04 | 0,0799 | 0,0802 | 0,40 |
| 3 | 5 | 5 | 20 | 20,05 | 0,1598 | 0,1602 | 0,25 |
| 4 | 5 | 5 | 25 | 24,97 | 0,1998 | 0,1996 | -0,12 |
| | | | <u>HNO₃ conc.</u> | | | | |
| 5 | 5 | 2 | 10 | 9,98 | 0,0799 | 0,0798 | -0,20 |
| 6 | 5 | 5 | 10 | 9,98 | 0,0799 | 0,0798 | -0,20 |
| | | | <u>H₂PO₄ conc.</u> | | | | |
| 7 | 5 | 1 | 10 | 10,00 | 0,0799 | 0,0799 | 0,00 |
| 8 | 5 | 3 | 10 | 10,00 | 0,0799 | 0,0799 | 0,00 |
| 9 | 5 | 5 | 10 | 9,98 | 0,0799 | 0,0798 | -0,20 |
| 10 | 5 | 8 | 10 | 9,98 | 0,0799 | 0,0798 | -0,20 |
| 11 | 5 | 10 | 10 | 10,00 | 0,0799 | 0,0799 | 0,00 |
| 12 | 5 | 15 | 10 | 10,02 | 0,0799 | 0,0801 | 0,20 |
| 13 | 5 | 20 | 10 | 10,04 | 0,0799 | 0,0802 | 0,40 |
| | | | <u>H₂SO₄ conc.</u> | | | | |
| 14 | 5 | 3 | 10 | 10,02 | 0,0799 | 0,0801 | 0,20 |
| 15 | 5 | 5 | 10 | 10,02 | 0,0799 | 0,0801 | 0,20 |
| 16 | 5 | 8 | 10 | 10,07 | 0,0799 | 0,0805 | 0,70 |

Si se opera con el indicador en iguales condiciones, aunque junto a una cierta cantidad de oxidante, los resultados son similares a los que hemos descrito, para Br^- en presencia de Cl^- .

El precipitado se colorea en rosa hasta su decoloración en las proximidades de la precipitación total de los Br^- , por lo que no puede dudarse que, en los procesos de esta oxi-adsorción, debe haber también en la superficie un cierto equilibrio de adsorción entre las formas oxidada y reducida en estrecha dependencia con la evolución redox del medio.

La gráfica n.º 12 corresponde al curso de la argentometría seguido potenciométricamente.

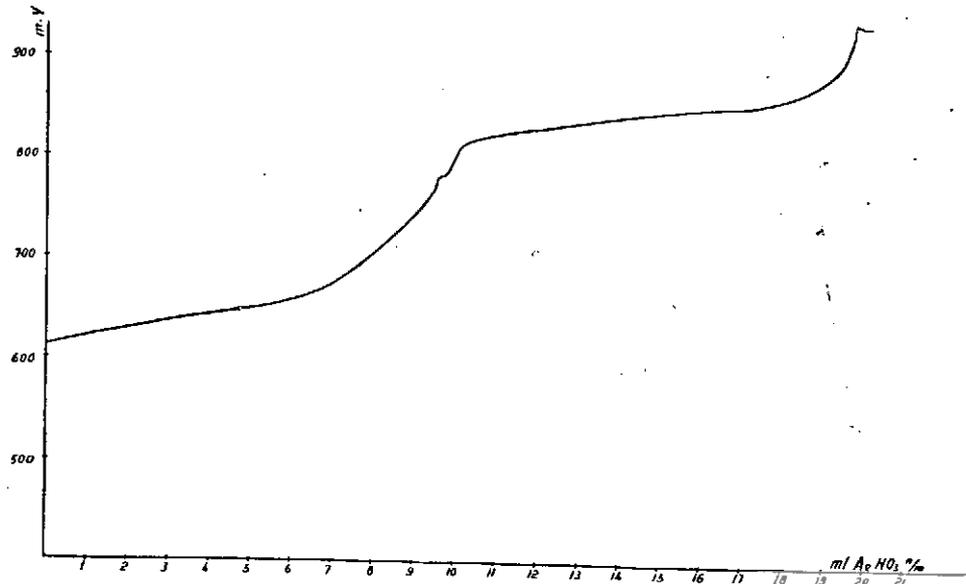
El pequeño codo C, similar al de la gráfica n.º 7, muestra la similitud teórica del proceso; pero su posición anticipada nos señala, en este caso, de manera clarísima la causa de que no se haya logrado la volumetría dentro de los errores permisibles.

Tenemos confianza en conseguir el ajuste de condiciones necesarias para que el codo C, al igual que el de la gráfica 7, se produzca dentro de un anticipo que origine un error inferior a los máximos tolerables.

Por estas circunstancias sólo presentamos este estudio como confirmación teórica de nuestros puntos de vista sobre la oxi-adsorción y como indicación de la labor que continuamos.

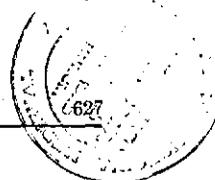
10 ml. de sol. de KBr $\frac{n}{10}$
 10 " " " KCl $\frac{n}{10}$
 5 " " " HNO_3 n
 3 gotas " " KBrO_3 al 1%
 2 " " " fenantrolina ferrosa al 1% en fenantrolina
 Valorada con sol. de AgNO_3 $\frac{n}{10}$

| ml | AgNO_3 $\frac{n}{10}$ | m.V |
|-------|--------------------------------|-------|
| 0.00 | - | 611 |
| 1.00 | - | 621 |
| 4.00 | - | 643.5 |
| 7.00 | - | 676 |
| 9.00 | - | 752 |
| 9.50 | - | 779 |
| 9.73 | - | 787.5 |
| 9.80 | - | 789 |
| 9.84 | - | 795.5 |
| 9.88 | - | 799 |
| 9.91 | - | 801 |
| 9.95 | - | 804 |
| 10.00 | - | 806 |
| 10.03 | - | 810 |
| 10.07 | - | 813 |
| 10.10 | - | 815 |
| 11.00 | - | 823 |
| 14.00 | - | 841 |
| 16.50 | - | 852.5 |
| 19.15 | - | 883 |
| 19.50 | - | 898 |
| 19.70 | - | 934.5 |
| 19.82 | - | 932 |
| 19.90 | - | 929 |
| 19.94 | - | 929 |
| 19.99 | - | 927 |
| 20.02 | - | 928 |
| 20.60 | - | 935 |
| 21.00 | - | 943 |



Gráfica 12





CONCLUSIONES GENERALES

1.^a Se han realizado, empleando los sistemas vanadato-o-tolidina y vanadato-o-dianisidina como indicadores de oxo-adsorción, las valoraciones de cloruros, bromuros, ioduros y tiocianatos con Ag^+ .

2.^a Empleando los mismos sistemas, se han conseguido las valoraciones inversas de Ag^+ con Cl^- , Br^- , I^- y CNS^- , ya que los sistemas son reversibles.

3.^a Se propone el sistema Au^{+3} -o-dianisidina para la valoración de Ag^+ con I^- , hasta $n/100$; la acidez máxima admisible es de 5,5 n en HNO_3 . Los virajes son muy intensos y los valores numéricos buenos.

4.^a Se utilizó el sistema indicador Fe^{+3} -bencidina, en las valoraciones de ioduros con Ag^+ , hasta concentraciones $n/1000$; y también para las inversas de Ag^+ con I^- .

5.^a Se emplea el mismo sistema para la determinación de ioduros y bromuros, en la mezcla de ambos, con Ag^+ , consiguiéndose buenos resultados.

6.^a Se efectúan las valoraciones, con el sistema vanadato-bencidina, de cloruros, bromuros, ioduros, y tiocianatos con Ag^+ , consiguiendo buenos resultados, sobre todo con bromuros, en los que se llega a valorar a concentraciones $n/1000$ y en un medio de acidez de 1,4 n en HNO_3 .

7.^a Análogamente a la inversa, realizándose las volumetrías de Ag^+ con Cl^- , Br^- , I^- y CNS^- , por ser el sistema también reversible.

8.^a Se propone el empleo del sistema anterior para las valoraciones de ioduros y cloruros, en sus mezclas, con Ag^+ , en medio ácido, habiéndose llegado a valorar mezclas con una relación $\text{I}^-/\text{Cl}^- = 0,01$. Se hace un estudio teórico con los diferentes casos que se presentan. Los virajes son muy netos y los resultados numéricos buenos.



9.^a Así mismo se recomienda el empleo de dicho sistema indicador vanadato-bencidina para valorar ioduros y bromuros en sus mezclas con Ag^+ en medio ácido. Se han obtenido virajes muy precisos y los límites de concentraciones relativos han sido el 4 %, lo mismo para $\text{I}^-/\text{I}^- + \text{Br}^-$ que para $\text{Br}^-/\text{I}^- + \text{Br}^-$.

10.^a Se hace uso del sistema vanadato-tetrametildiaminodifenilmetano para la determinación de I^- con Ag^+ , sobresaliendo la intensidad del tono morado que aparece en el viraje.

11.^a Se emplea el mismo sistema para valorar ioduros junto a cloruros con Ag^+ .

12.^a Se utiliza el sistema molibdato-difenilcarbazida para las volumetrías de ioduros con Ag^+ , en medio ácido. Encontrándose por primera vez un indicador de oxi-adsorción de tipo ácido.

13.^a Se aplica el sistema anterior para valorar I^- junto a cloruros, en medio ácido, con Ag^+ hasta una concentración relativa de los primeros en la mezcla de un 10 %.

14.^a Se efectúa la valoración de cloruros, bromuros e ioduros, con Ag^+ y el sistema indicador Hg_2^{+2} -difenilcarbazida en medio ácido, siendo de notar la uniformidad del color durante toda la volumetría y los colores brillantes que se obtienen en los virajes.

15.^a Se utiliza el mismo sistema para valorar I^- con Ag^+ , adicionando carbonato amónico, con colores en el viraje también muy brillantes.

16.^a También utilizamos el referido sistema Hg_2^{+2} -difenilcarbazida para valorar ioduros y cloruros mezclados, con Ag^+ , consiguiéndose el primer viraje en medio amoniacal y el segundo en medio ácido. Se ha de destacar, como en las anteriores, la uniformidad de color durante toda la argentometría y la vistosidad de los virajes conseguidos.

17.^a Se aplica la fenantrolina ferrosa para valorar bromuros con Ag^+ resaltando su enorme resistencia a la acidez, sobre todo la fosfórica, ya que se realizaron valoraciones en medios 28,5 n en H_3PO_4 .

18.^a Se ha redactado un estudio teórico indicando la manera de comportarse los indicadores de oxi-adsorción que nos ocupan.

19.^a Se indican normas teóricas que sirvan de guía para la resolución del problema de la determinación de cloruros y bromuros en sus mezclas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) K. FAJANS y HASSEL, *Z. Elektrochem*, **29**, 495 (1923).
- (2) I. M. KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, **54**, 763 (1917); **58**, 917 (1921); I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER, *Volumetric Analysis*, 2.^a edición. Vol. II, págs. 273-4 y 278.
- (3) PONNDORF, *Z. anal. Chem.*, **85**, 5 (1931).
- (4) K. FAJANS y H. WOLFF, *Z. anorg. allgem. Chem.* **137**, 230 (1924).
- (5) Véase tratado de análisis de KOLTHOFF antes citado (2), pág. 277.
- (6) E. CHIRINGAGA, *Z. anal. Chem.*, **101**, 31 (1935). Emplea la carbazona, es decir, la difenil-carbazona, para Cl⁻, Br⁻ e I⁻ aisladamente.
- (7) I. M. KOLTHOFF, *Z. anal. Chem.*, **70**, 395 (1927); I. M. KOLTHOFF y VAN BERK L. M., **70**, 369 (1927).
- (8) BELLANDER y PIAZZA, *Ann. chim. appl.*, **22**, 631 (1932).
- (9) I. M. KOLTHOFF, *Tratado de análisis*, ya citado, págs. 249 y 277.
- (10) Véase también *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis*, por BRENNECKE, FAJANS, etc., traducción al inglés de la segunda edición alemana, pág. 225.
- (11) E. J. KOCSIS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **221**, 318 (1935).
- (12) BERRY, *Analyst*, **57**, 511 (1932); *id.* **61**, 315 (1936).
- (13) Obra ya citada de BRENNECKE, FAJANS, etc. (10), pág. 224.
- (14) E. KOCSIS, G. ZADOR y J. F. KALLOS, *Z. anal. Chem.*, **126**, 138 (1943).
- (15) Obra ya citada de BRENNECKE (10), pág. 225.
- (16) I. M. KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, **62**, 1310 (1925).
- (17) I. M. KOLTHOFF. Obra ya citada de análisis volumétrico, pág. 278.
- (18) I. M. KOLTHOFF, *Z. anal. Chem.*, **71**, 235 (1927).
- (19) BERRY, A. J. y DURRAND, P. J., *Analyst.*, **55**, 613 (1930).
- (20) F. SIERRA, *La adsorción en los componentes bencidínicos desde el punto de vista analítico. Publicaciones de la Academia de Ciencias*, **31**, 40 (1934); *idem.* pág. 53; F. SIERRA, *Anal. Soc. Esp. de F. Q.*, **30**, 359 (1932); F. SIERRA y F. BURRIEL, *idem.*, **30**, 336 (1932); *idem.*, **31**, 129 (1933); *idem.*, **32**, 87 (1934); F. BURRIEL, *idem.*, **33**, 692 (1935).
- (21) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, *Anal. Soc. y Esp. F. y Q.*, **46**, 557 (1950), *idem.*, **47**, 269 (1951); *idem.*, **47**, 277 (1951); *idem.*, **47**, 439 (1951); *idem.*, **47**, 527 (1951); J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, *Nuevas argentometrias con indicadores de adsorción. Tesis doctoral. Anales Universidad de Murcia*, Curso 1951-52, n.º 3; JUAN ANTONIO SÁNCHEZ FERNÁNDEZ, *Estudios analíticos mercurimétricos. Tesis doctoral. Anales Universidad de Murcia. Cuarto trimestre de 1950-51*; F. SIERRA, J. A. SÁNCHEZ, *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, **47**, 446 (1951).
- (22) F. BURRIEL y A. GONZÁLEZ BATISTA. *Trabajos sobre el sistema ferrocianuro-bencidina en la determinación de sulfatos. Dado cuenta en la sesión de la R. Soc. Esp. de F. y Q. de 1 de marzo de 1948.*
- (23) R. BELCHER y A. J. NUTTEN, *J. of Chem. Soc.*, febrero 1951, pág. 547.
- (24) F. SIERRA y O. CARPENA, *An. Soc. Esp. F. y Q.*, **46**, 547 (1950).
- (25) I. M. KOLTHOFF. Obra de análisis potenciométrico ya citada.
- (26) *Reactives pour l'analyse Qualitative Minerale*, 1945, pág. 7.

