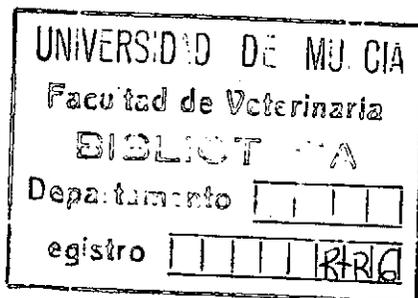




UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE VETERINARIA
BIBLIOTECA



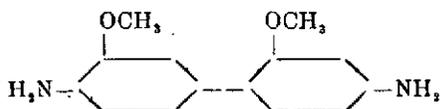
Nuevos indicadores de oxi-adsorción

POR EL

DR. GERMAN STEINKAMP VAN ESSEN

OBJETO DE TRABAJO

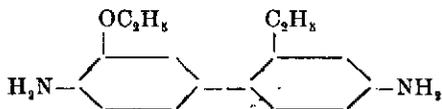
Con el fin de proseguir las investigaciones volumétricas que desde hace años se vienen realizando en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Murcia, referente a los indicadores de adsorción en general, y a los de oxi-adsorción en particular, y animados por el ejemplo de una tarea similar emprendida por Belcher y colaboradores en Inglaterra (1), nos propusimos en un principio dirigir nuestra labor hacia la obtención de nuevos derivados bencidínicos. Se pensó en los homólogos posibles de la o-dianisidina, ya que su uso analítico se ha mostrado tan eficaz. Y por otra parte, podía constituir una serie de bases amínicas con basicidad variable de una manera gradual. Es decir, emplear una serie de compuestos homólogos que mostraran una variación del carácter básico de una manera más gradual que la brusca modificación que origina la introducción de grupos Cl, SO₃, etc., tan fuertemente electronegativos (*).



(*) Las síntesis orgánicas se realizaron en el Laboratorio de Química Orgánica de esta Facultad, bajo la dirección y consejos de su Jefe, el Profesor Dr. Soler, a quien desde aquí expreso mi agradecimiento.



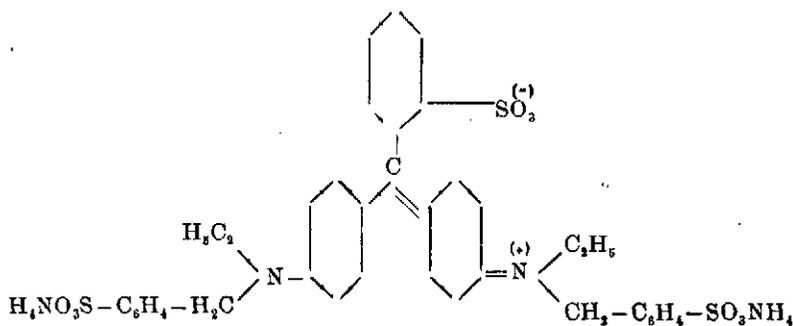
se preparó primeramente la o-difenetidina



compuesto de que hay mención en el *Beilstein* (17 y 20), pero sin que describa su preparación y, además, no hemos podido conseguir la revista original citada en dicha obra. También nos proponíamos llegar a las especies resultantes de la sustitución de los grupos $-\text{OC}_2\text{H}_5$, por $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OC}_4\text{H}_9$, etc. Sin embargo dificultades técnicas aún no superadas no nos permitieron pasar más allá de la obtención de los compuestos necesarios ya que la reducción a hidrazo-derivado, previa a la transposición bencídínica, resistió hasta el momento a todos los intentos para lograrla. Como esta labor orgánica es objeto en la actualidad de modificaciones, no se presenta en esta Memoria, que por eso sólo incluye la síntesis ya conseguida del etoxi-derivado.

Mas, siendo nuestro objetivo fundamental operar en argentometría con indicadores cuyo carácter básico sea hasta cierto punto intermedio entre los indicadores de tipo marcadamente ácido y los de tipo básico puro de la vieja clasificación de Fajans, hemos elegido algunos colorantes que muestran tal cualidad o que puedan dar nacimiento, por un mecanismo de oxi-adsorción, a colorantes de ese tipo. Y que naturalmente hasta ahora no hubieran sido empleados como tales indicadores de adsorción. Y también que la experiencia nos revelara una utilidad manifiesta. Es por eso, por lo que se da cuenta de los resultados analíticos conseguidos con los clásicos indicadores redox en fase homogénea, que forman un grupo de constitución similar, conocidos corrientemente con los nombres de erioglaucina, lisamina y setopalina.

Así, uno de ellos, por ejemplo la erioglaucina, tiene, como todo el mundo sabe, la siguiente fórmula estructural:



Sulfonato interno de S-dietil-di-p-sulfobencil-p-amino-o-sulfofuchsoniminio

Si prestamos atención a la fórmula anterior, se comprende en seguida que el carácter básico que debe mostrar el compuesto, ya que se trata de un colorante derivado del radical fuchsoniminio, queda muy atenuado por la presencia de los tres grupos sulfónicos, aunque no tanto como si todos estos grupos lo estuvieran en los anillos propios del triarilmetano; ya que el único de los tres que en tal posición se encuentra, está salificado por el grupo básico =N^(*) como sulfato interno. Por tal razón, y como comprobaremos después, el colorante se comporta como un indicador de adsorción de tipo *no básico sino ácido*.

Con esta misma tendencia que nos trazamos como eje orientador de nuestra labor, se ha estudiado también el empleo argentométrico de distintos sistemas a base de naftidina, ya usada recientemente por Belcher (2) para otros fines analíticos, de la difeniltiocarbazida, y se han completado además, los trabajos referentes al empleo de la tetrabase. En mayor o menor proporción, estos dos últimos indicadores, y principalmente el primero, muestran ese carácter básico intermedio.

En fin, en el curso de la investigación hemos efectuado un cierto número de observaciones que hemos creído de interés y que será objeto posterior de una labor más extensa: nos referimos a la influencia fotoquímica en los procesos de oxi-adsorción.

Réstanos decir en este bosquejo general del trabajo que constituye esta Memoria, que muchos de los sistemas indicadores presentados son de gran sensibilidad y de carácter ácido-resistentes. Y algunos de ellos, como el Ce⁴⁺-erioglaucina, excepcionalmente resistente a la acidez (*).

(*) La parte físico-química y analítica, ha sido dirigida por el Profesor Dr. Sierra, padrino de esta Memoria, a quien manifiesto mi gratitud.

I

ANTECEDENTES SOBRE EL COMPORTAMIENTO ÁCIDO-BASE Y REDOX
DE LOS INDICADORES DE ADSORCIÓN

Las teorías referentes al mecanismo de los indicadores de adsorción en las volumetrías de precipitación dadas a conocer primeramente por Fajans y colaboradores (3), han sido objeto de reformas. Fué primeramente Kolthoff y su escuela (4), quien sustancialmente dentro del margen de las hipótesis de Fajans, las amplió, como es sabido, introduciendo consideraciones muy interesantes sobre la adsorción por intercambio.

Independientemente, y, atribuyéndoles carácter de indicadores de adsorción, Sierra y Burriel (5), introdujeron como tales los compuestos merquinoideos de oxidación de una base tipo Wurster, la bencidina, formados en los primeros trabajos por oxidación de la base orgánica con iones Cu^{2+} en presencia de I^- ; es decir, con el sistema Cu^{2+} -bencidina. Y desde el primer momento, le denominaron indicador de oxi-adsorción.

Sierra y colaboradores (6), en Murcia, y Burriel y los suyos (7), en Madrid, e incluso ambos en trabajos conjuntos (8), continuaron los indicados estudios ampliando el número de bases del tipo bencidínico, y así estudiaron la tolidina, o-dianisidina, tetrabase, etc., y las asociaron con otros oxidantes, como vanadato, Fe^{3+} , Au^{3+} , etc.; es decir, se constituyeron nuevos sistemas indicadores de oxi-adsorción con características propias. La justificación de las diferencias específicas que corresponden a sistemas indicadores oxidante-base, constituido por una misma base y diferentes oxidantes, ha quedado ya plenamente demostrada en algunos de tales trabajos (9), por lo que de ello se prescinde en esta Memoria, como igualmente seremos poco extensos en las explicaciones sobre el fenómeno de la oxi-adsorción, ya suficientemente detalladas en los trabajos anteriormente reseñados.



Mas, independientemente de los resultados, variables desde el punto de vista analítico práctico, obtenidos con los diferentes sistemas indicadores oxidante-base, algunos de los cuales han permitido realizar argentometrías de haluros en medios fuertemente ácidos, y también de mezclas conjuntas de haluros (10), tales investigaciones han impulsado la teoría de los indicadores de adsorción, en el sentido de darle una base más amplia.

Por otra parte, Schulek (11), en un bonito trabajo en el que utiliza la p-etoxicrisoidina como indicador argentométrico de adsorción, lanza una interesante teoría en la que atribuye el viraje en el p. e. a un mecanismo de tipo ácido-base. Y así, según él, el indicador adsorbido por el AgI, por ejemplo en presencia de Ag^+ en exceso, es decir, fijado por las micelas $(\text{AgI})_n \text{Ag}^+$, expulsa protones por la repulsión culómbica ejercida por los Ag^+ ; y cuando se adsorbe por el $(\text{AgI})_n \text{I}^-$, los H^+ son retenidos por el colorante como iones crisoidinio, asidos además por la red del haluro argéntico. El mecanismo del indicador en fase heterogénea queda reducido a un viraje de la crisoidina, motivado por una variación de pH, cual si se tratara de un indicador ácido-base en fase homogénea.

Es muy extraño que no haya aparecido nada más en la bibliografía, en relación con tan interesante asunto; ni de Schulek, ni de ningún otro investigador.

Y sólo Sierra y colaboradores (12) y Burriel (13), antes y aún simultáneamente a los trabajos de Schulek con el indicador crisoidina, hicieron con los indicadores de oxi-adsorción una hipótesis similar, admitiendo transferencias electrónicas en lugar de las protónicas. Y después que Schulek puso de manifiesto que la causa del viraje de la crisoidina radicaba, como se ha dicho, en la fijación o expulsión de protones por el colorante, es decir, lo asimiló a un indicador de tipo ácido-base, aquellos otros investigadores propusieron (8) una teoría general única de indicadores de adsorción (indicadores en fase heterogénea), que engloba en una clasificación general todos aquellos procesos. Según esta clasificación general, las «deformaciones electrónicas de los colorantes adsorbidos», de las que sin precisar (14), hablaba Fajans en su primitiva teoría de indicadores de adsorción, son debidas a dos tipos: transferencias protónicas (caso de los virajes de la crisoidina en la superficie de las redes del AgI), o transferencias electrónicas (todos los casos de los indicadores de oxi-adsorción). Claro que simultáneamente con una transferencia electrónica, puede haberla protónica; es decir, además de producirse una oxi-adsorción puede tener lugar un cambio del tipo ácido-base en el compuesto oxidado, retenido en la superficie de la red de un precipitado. Dicho más claramente, puede haber primero formación de compuesto de oxidación, y seguidamente fijación o expulsión de protones. Es decir, en

todo momento el color será el correspondiente al estado redox del indicador orgánico y al potencial de acidez que impera.

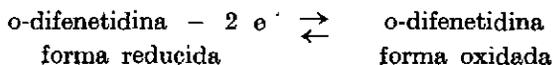
Así pues, en este limitado número de tipos están incluidos todos los indicadores en fase heterogénea, es decir, los que se han denominado clásicamente de adsorción. Y por otra parte, desaparecen hasta cierto punto esas diferencias esenciales que parecían mostrar aquéllos con los indicadores ácido-base y redox en fase homogénea.

II

LA GENERALIZACIÓN DEL MECANISMO ÁCIDO-BASE Y REDOX DE LOS
INDICADORES DE ADSORCIÓN A LOS SISTEMAS QUE SE ESTUDIAN
EN ESTA MEMORIA Y LA INFLUENCIA DE LA LUZ

Entre los sistemas indicadores que se presentan a continuación en esta Memoria, como ya se ha dicho, unos pueden considerarse que funcionan según un mecanismo de oxi-adsorción; es decir, del tipo en que tienen lugar en la superficie marcados fenómenos de oxidación por adsorción, y diríamos mejor que fotoactivada, como manifestaremos después. Otros, en los que los virajes se producen también en la superficie, pero por transferencias protónicas; aunque estos intercambios ácido-base no sean tampoco privilegio de este segundo tipo de indicadores, ya que, con un papel más o menos primordial, siempre son procesos que van asociados a los del primer tipo. Ejemplos típicos de la primera clase, son los sistemas indicadores iodo-tetrabase para la determinación de Cl^- con Ag^+ , vanadato-naftidina en la volumetría de I^- con Ag^+ , y Fe^{3+} -o-difenetidina en la de Br^- o Cl^- con los iones argénticos.

A título de ejemplo describiremos uno de los casos indicados: si sobre una disolución de iones Br^- en medio ácido se añade alumbre férrico y o-difenetidina, no se produce oxidación alguna de la base orgánica, por ser su potencial de oxidación en aquel medio, más alto que el del oxidante. La adición de Ag^+ precipita AgBr , y las micelas negativas $(\text{AgBr})_n \text{Br}^-$, retienen la forma oxidada de la o-difenetidina por desplazamiento del equilibrio



hacia la derecha. Así pues, el precipitado se colorea de violeta. Tenemos ya razones para creer que esta oxidación anticipada, ya que en el medio no se ha alcanzado aún el potencial necesario para la oxidación de la base, ocurre en la propia superficie de la red.

Respecto al segundo tipo, podemos ofrecer como muy destacado el caso de la erioglaucina. Este indicador introducido por Knop en el capítulo de los indicadores redox en fase homogénea, es un triarilmetano del que ya hablamos en la introducción de esta Memoria y que dada su estructura, como se dijo, no es extraño que se comporte en argentometría como si en lugar de un colorante básico lo fuera ácido. La forma reducida de este indicador es amarilla en medios considerablemente ácidos; verde en medios de pH bajo, aunque no exageradamente ácidos, y en fin azul en el agua pura o en medios de pH más alto. Así pues, nosotros explicamos el mecanismo de los virajes, de los que después sacamos partido, de la siguiente manera: si sobre una disolución de Br^- en medio nítrico, se añade erioglaucina (mejor aún en presencia de Ce^{4+} en pequeña cantidad que no realiza oxidación alguna), el medio toma color verde debido a su acidez. Si se vierte ahora gota a gota Ag^+ , las micelas $(\text{AgBr})_n \text{Br}^-$ retienen al colorante en su forma ácida, cual corresponde a la carga negativa de éstas. La expulsión culómbica de protones que los iones Ag^+ realizan una vez sobrepasado el p. e., determina el viraje a azul característico del colorante en su forma básica. En todas estas acciones, principalmente con los sistemas indicadores del primer tipo (oxidación) ejerce la luz una influencia manifiesta. En ocasiones, es conveniente buena iluminación, y en otros casos, la luz difusa presenta mayores ventajas. Precisamente por ello, hemos iniciado algunas investigaciones referentes a la acción fotoquímica.

Fué al seguir por vía potenciométrica la precipitación de los bromuros con nitrato de plata, empleando el sistema indicador vanadato-o-difenetidina, cuando obtuvimos por vez primera la curva indicada en la gráfica 1.

La caída de potencial tan grande que como puede verse manifiesta, no constituyó para nosotros una novedad, ya que, anteriormente habían obtenido Sierra y Romojaro curvas parecidas (tales como la gráfica 2), a lo largo de la potenciometría de bromuros con AgNO_3 , utilizando el sistema vanadato-bencidina. Con esta gráfica pudimos, pues, comprobar que las de Sierra y Romojaro, que no siempre pueden reconstituirse con tan gran descenso, no fueron experiencias fortuitas, sino que debían ser causadas por un fenómeno determinado. Deseando realizar un estudio

de las condiciones en las que se producen estos grandes descensos de potencial para poder hallar el origen y comprender la causa que las produce, hemos intentado realizar repetidamente las potenciometrías en las mismas condiciones, si ello era posible, que condujeron a la gráfica 1.

Como la primera vez se obtuvo la gráfica 1 efectuando la potenciometría en un día nublado, tratamos de ver si las condiciones lumínicas influyen en este proceso, y en qué grado ejercen esta influencia. Por lo tanto, efectuamos varias experiencias cuyos resultados condensamos aquí en los dos grupos siguientes:

A) Gráfica 3, obtenida en una experiencia efectuada en un día muy nublado y reconstruída sólo dos veces, en forma casi idéntica, operando de noche, con luz artificial, y

B) Gráfica 4, obtenida en día también nublado, al atardecer, y en condiciones lumínicas más moderadas que las correspondientes a la gráfica 3 y reconstruída repetidamente.

De la observación de las gráficas 3 y 4, y del estudio de las condiciones reinantes, se ve que la luz influye notablemente en la forma de la curva. Así, pues, teniendo en cuenta que la descomposición fotoquímica del haluro argéntico, debe elevar el potencial del medio, por despreñimiento de halógeno, comenzamos por tratar de eliminar este efecto, realizando las potenciometrías a la oscuridad; y así se obtuvieron curvas del tipo de la gráfica 5, en la que se ve que el potencial casi no sufre variación. Como cosa complementaria, para agotar todas las posibilidades, efectuamos otras potenciometrías con luz solar buena, copiosa, pero indirecta, y llegamos a obtener curvas del tipo de la gráfica 6.

Queda, pues demostrado ahora que la intensidad de la luz tiene una influencia marcada e irrefutable sobre la forma de la curva potenciométrica. (Suponemos de momento, a título de simplificación para separar los diferentes factores que influyen, y aunque ello no sea correcto, que se trata de una sola longitud de onda). Tenemos que tanto la falta absoluta de luz (gráfica 5), como un exceso de ella (gráfica 6), no permiten la observación del descenso que representan las 1 y 3, ni siquiera el de la 4. Esto nos lleva a suponer que debe buscarse la posibilidad de reconstruir las grandes caídas de potencial en unas condiciones lumínicas intermedias que, sin llegar a la obscuridad absoluta, tengan un efecto mínimo de fotodescomposición, por lo que respecta al haluro.

La observación de la gráfica 1 y de las otras gráficas presentadas hasta el momento, efectuadas con distintas intensidades de luz e incluso a la obscuridad, nos lleva al criterio posible de que las curvas obtenidas en distintas circunstancias, son representaciones de un fenómeno resultante de las dos acciones antagónicas siguientes:

a) adsorción de la forma oxidada de la base orgánica, que, al ser eliminada del medio tiende a disminuir el potencial, y

b) fotodescomposición del haluro argéntico, que tiende a elevarlo.

Posiblemente, las curvas del tipo 1, son resultado de unas condiciones «críticas» capaces de originar un descenso máximo de potencial, debido a una adsorción máxima y a una fotodescomposición mínima.

Por otra parte, como demuestran múltiples experiencias realizadas a la oscuridad, con intensidad lumínica muy pequeña, y con diferentes radiaciones, también el fenómeno a) requiere de la radiación lumínica para verificarse. Esto no es tampoco extraño, ya que según Rabinowich (15), los cuerpos que mejor se adsorben por los haluros argénticos, son los que más aumentan su fotodescomposición. Hasta el punto de que aquellos colorantes poco adsorbibles, no modifican la sensibilidad a la luz. La adsorción del compuesto debe naturalmente según esto, ser influida también por el factor lumínico.

Para separar en este estudio los diversos factores que pueden influir, y para determinar también la influencia posible de la luz en la formación previa del colorante (forma oxidada), hicimos las experiencias siguientes:

Preparamos varias muestras como si fuéramos a efectuar la potenciometría con ellas, es decir, se diluyó el $\text{KBr n}/10$ con agua y se le añadió 1 ml de HNO_3 2N, 3 gotas de o-difenetidina al 0,4 % y $\frac{1}{2}$ de vanadato potásico al 1 %. Una vez preparadas las muestras, quedaron algunas expuestas a la luz solar diurna, y otras en la oscuridad absoluta. Al cabo de 15 minutos, las muestras expuestas a la luz, tenían un color rojo mucho más intenso que las que habían quedado en la oscuridad. Dejando cada partida sometida a las condiciones lumínicas que hemos citado, resultaron las muestras expuestas a la luz (sea solar, y en algunos casos con luz de neón, sin existir diferencia notable entre ambas) incolora al cabo de 6 horas, mientras que las muestras guardadas en la oscuridad, tenían un color rojo intenso, y perdieron su color sólo después de 24 horas, quedando aún algo de color en el líquido, el cual tardó aún 12 horas más para desaparecer por completo. Las muestras expuestas inicialmente a la luz y decoloradas, se guardaron a la oscuridad, sin recobrar de nuevo el color rojo. Vemos, pues, que

1.º, la luz influye en la velocidad de oxidación de la base orgánica por el vanadato potásico, en la fase homogénea, y

2.º, que este proceso, al menos con el sistema empleado, es irreversible.

Además, la base oxidada queda finalmente precipitada, como así se observa; y la medición del potencial de las diversas muestras anteriores, mostró en todos los casos que éste, baja con el tiempo.

Con una muestra preparada, que estuvo un día a la oscuridad, se verificó una valoración potenciométrica, obteniéndose una gráfica como la 3, con una caída de potencial de unos 200 mv. De estos hechos podemos sacar ahora las siguientes conclusiones:

a) la fuerte caída de potencial que muestra la gráfica 1, no puede ser debida a un proceso redox reversible en la fase homogénea; sino que obedecerá, sin duda, al fenómeno de adsorción del colorante básico por el precipitado. Y, además,

β) El descenso de potencial de la muestra que se dejó un día la oscuridad antes de efectuar la potenciometría, demuestra que no influye el tiempo transcurrido desde que se formó el indicador, siempre que, no habiendo precipitado, se encuentra aún en la fase homogénea.

Como puede comprenderse, el problema de la reconstitución de la gráfica 1, consiste en hallar las condiciones lumínicas óptimas para nuestro fin. Ya hemos indicado que la intensidad de la luz tiene una influencia indiscutible. Pero, por otra parte, el que el descenso de potencial se presente sólo con la escasa intensidad lumínica de los días nublados, o en condiciones de luz artificial determinadas, no significa que sólo es importante un estudio respecto a la cantidad de luz, ya que en tales condiciones hay también modificaciones de la calidad de ella, por lo que respecta a la participación de las radiaciones de distinta longitud de onda integrantes. Las capas de nubes actúan como una especie de filtro de las radiaciones solares, y respecto a la emisión, es igual el caso, cuando se procede con luz artificial pobre. Así, pues, un estudio riguroso tendría que emprenderse, en relación con la influencia de las distintas radiaciones lumínicas de diferente longitud de onda, y de la intensidad de las mismas. No disponiendo, por el momento, del material especial que monocromatice y regule la intensidad convenientemente, lo hemos intentado, al menos, siquiera sea grosso modo, utilizando focos con algunos filtros de los que se emplean para fotografía. No se nos escapa tampoco, que han quedado factores esenciales fuera del estudio efectuado; p. e. las variaciones de la tensión en la red hacen que la intensidad de la corriente suministrada varíe, a veces considerablemente, lo que perturba el efectuar estudios de índole cuantitativa. Además, las oscilaciones de la tensión originan una agitación desigual de la disolución, cuya medida potenciométrica se efectúa, modificando consiguientemente, como hemos comprobado, el potencial. Al quedar instalado un dispositivo rectificador de la corriente, se conectó también, además del potenciómetro, el motor de agitación a la tensión rectificada. La agitación siguió siendo desigual, lo que debe ser causado por la variación de la frecuencia en la corriente suministrada.

Por otra parte, también creemos que la temperatura tiene una cierta

influencia, aunque las pequeñas oscilaciones de la misma pueden despre- ciarse en un estudio no muy riguroso de la adsorción. En resumen, una investigación verdaderamente exacta de estos fenómenos, debería incluir, además de una sistematización en lo que se refiere a las radiaciones (tan- to cualitativa como cuantitativa), un estudio de la influencia de la agita- ción durante la potenciometría, y operar cuidadosamente en termostato.

Sin embargo, de una manera aproximada, y a los modestos fines que nos proponemos, creemos que los ensayos efectuados con los filtros de luz, empleados normalmente en la fotografía, nos permitieron clasificar algunas radiaciones lumínicas por sus efectos sobre el potencial medido. Y así cabe, sobre la base de nuestros estudios potenciométricos, agrupar la influencia de las radiaciones en tres grupos:

1) Aquellas radiaciones con las que, desde un principio, se ha obser- vado que solamente originan elevaciones del potencial con las diferentes intensidades ensayadas. Estas corresponden a los colores: azul y rojo. Gráficas 7 y 8.

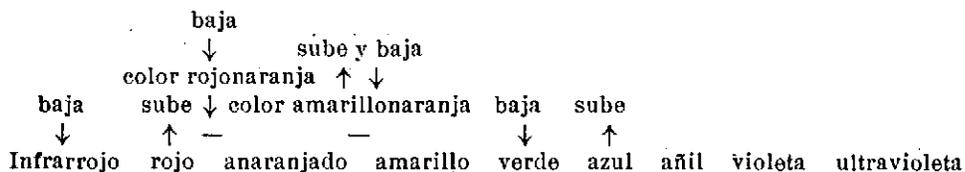
2) Las que causan subidas o bajadas del potencial, según la intensi- dad utilizada: color amarillo naranja, gráficas 9 y 10.

3) Aquellas otras que para todo valor de las intensidades sólo origi- nan descensos, sean mayores o menores. Colores: rojo naranja, verde y radiaciones infrarrojas, próximas al rojo, gráficas 11, 12 y 13.

Como sólo interesa la parte de las gráficas que corresponden al des- censo de potencial que se produce, y para simplificar, únicamente mos- tramos esas porciones de las curvas potenciométricas.

Además, otros ensayos efectuados, con dos o más focos luminosos si- multáneamente proyectados sobre la vasija que contiene la disolución medida, han originado descensos que oscilan entre los valores correspon- dientes a cada una de las luces por separado.

Para que pueda tenerse una idea de conjunto sobre los resultados an- tes reseñados, presentamos el esquema siguiente:



Como confirmación de algunas ideas dadas en este estudio, vamos a exponer ahora algunas deducciones que nos parece podrían sacarse del estudio conjunto de algunas gráficas:

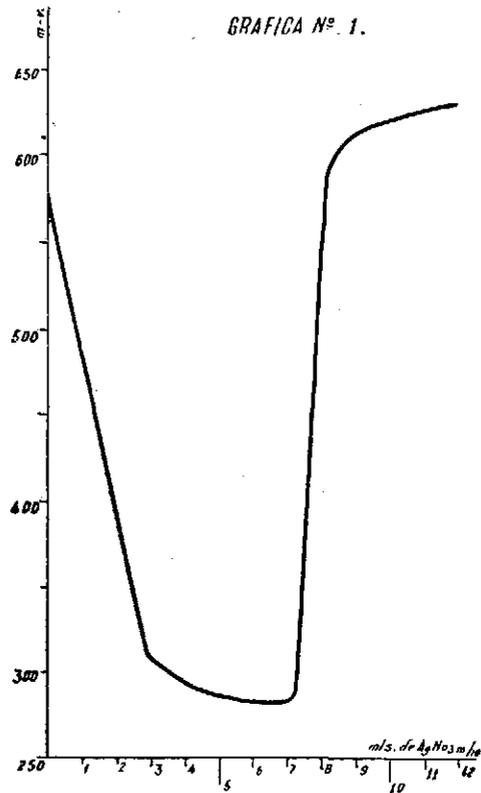
Gráficas 14-17: Hechas en día nublado con la única diferencia entre ellas de una mayor o menor intensidad lumínica, conseguida mecánica- mente. En todos esos casos, la naturaleza del haz policromático de la

misma, sólo varía la intensidad (que va aumentando de gráfica 14 a 17). Nos parece que podríamos deducir de esas curvas, que la adsorción depende de la intensidad de las radiaciones recibidas.

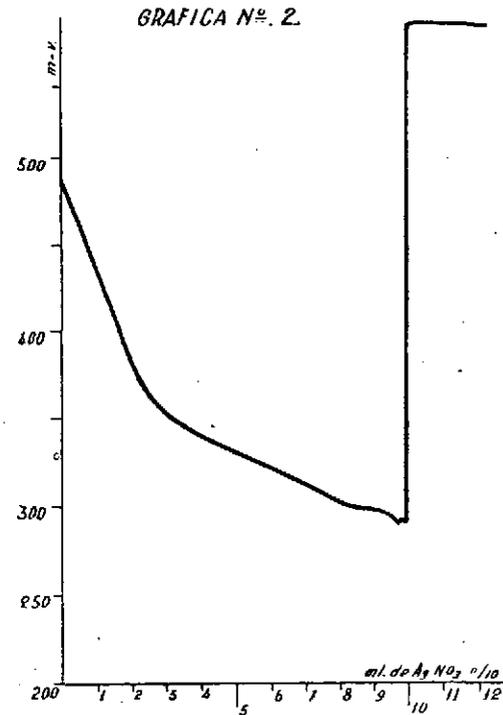
Gráficas 18-23: Con éstas, se varió la tensión aplicada a una lámpara de rayos infrarrojos. También, hasta cierto punto, hay alguna constancia en la longitud de onda de las radiaciones emitidas por el foco. Observando las caídas de potencial, vemos que corresponde la máxima a la gráfica 20 (tensión unos 100 V), y, por encima y debajo de esta tensión, las caídas son menores. Claro que al aumentar la temperatura del filamento, aumenta la proporción e intensidad de las radiaciones componentes de menor longitud de onda. Pero aproximadamente, se confirma nuestra opinión de que deben existir ciertas condiciones críticas que favorezcan al máximo la adsorción del colorante oxidado, y que reduzcan al mínimo la fotodescomposición del haluro de plata; con lo que la acción óptica conjunta de ambos fenómenos originará un descenso de potencial máximo.

Finalmente, las gráficas 24 y 25, correspondientes a estudios potenciométricos de KCl y KSCN, respectivamente, realizados ambos en condiciones lumínicas moderadas, con el sistema vanadato-o-difenetidina, nos demuestran que también otros precipitados diferentes al AgBr pueden presentar el descenso de potencial, aunque éste sea menor que en el AgBr, ya que la red de esta sal, posee como es sabido, condiciones especiales más favorables para la adsorción que los demás haluros.

Quisiéramos, para terminar este corto estudio, expresar nuestra firme convicción de que el fenómeno del descenso grande de potencial, reconstituido ya repetidas veces, tiene que ser originado por el fenómeno de la adsorción completa del indicador. Pero debemos admitir que no hemos conseguido hasta ahora, manejar todos los factores que influyen en estos fenómenos; por eso, las condiciones óptimas, han sido espontáneas y esporádicas.

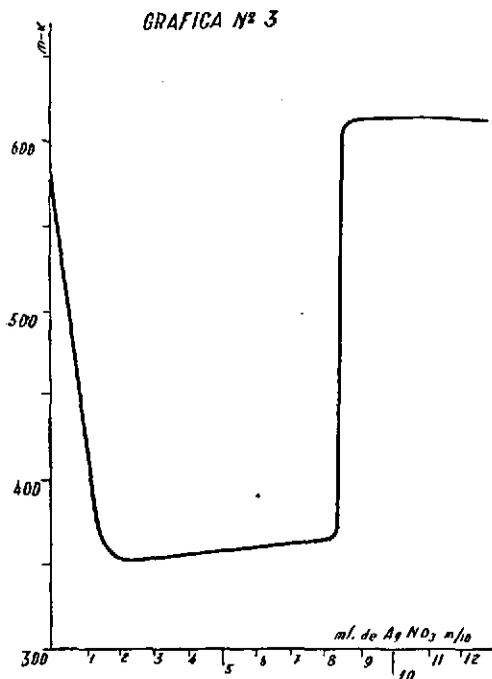


10 mls de sol. de KBr n/10.
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con sol. de AgNO₃ n/10

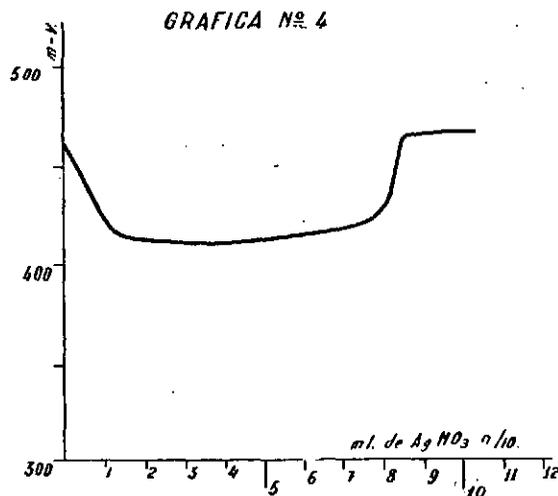


10 mls de sol. de KBr n/10
 2 » » » » HNO₃ 2N
 5 gotas » » » bencidina 1%
 1 » » » » vanadato 2%
 Valorado con sol. de AgNO₃ n/10

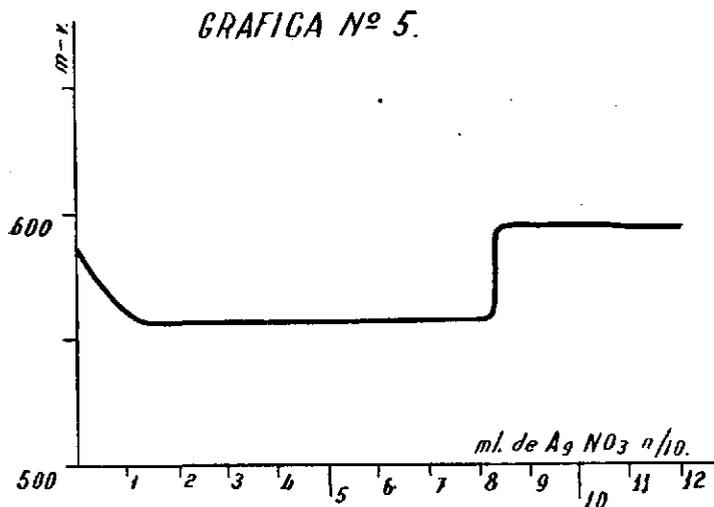




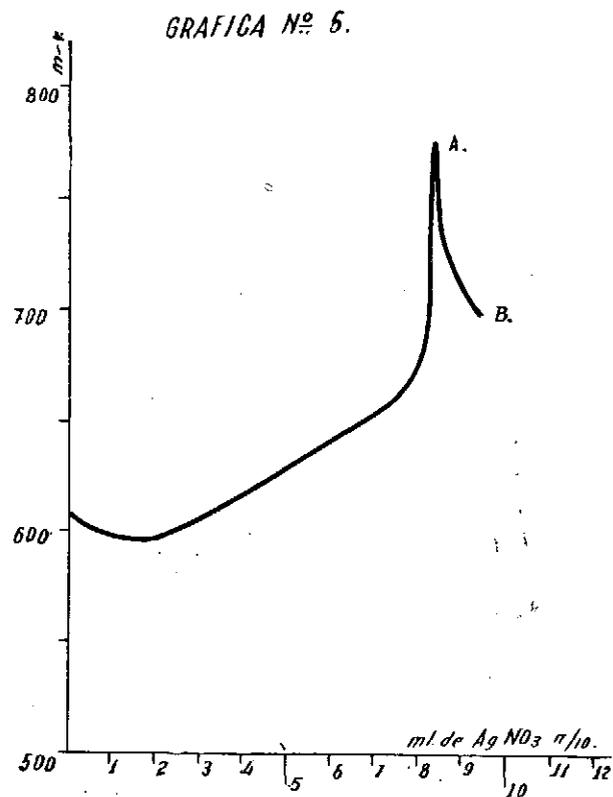
10 mls de sol. de KBr n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 3 gotas dis. » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO_3 n/10



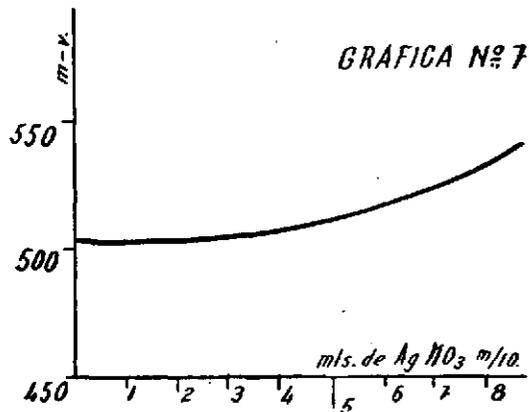
10 mls de sol. de KBr n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con sol. de AgNO_3 n/10



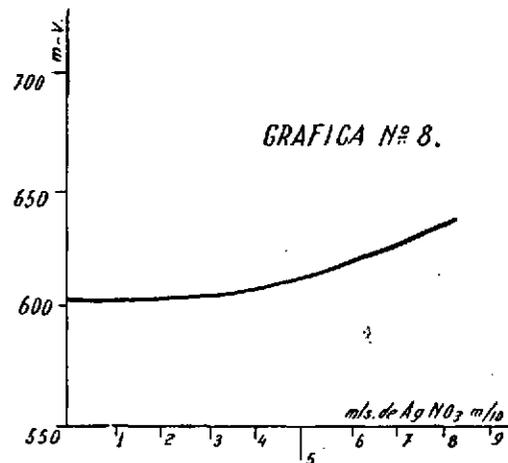
10 mls de sol. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con sol. de AgNO₃ n/10



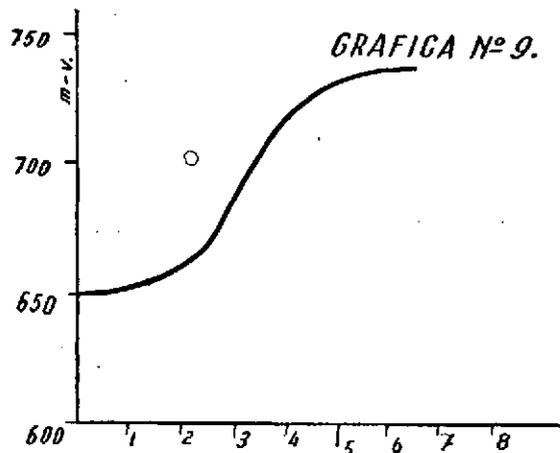
10 mls de sol. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con sol. de AgNO₃ n/10



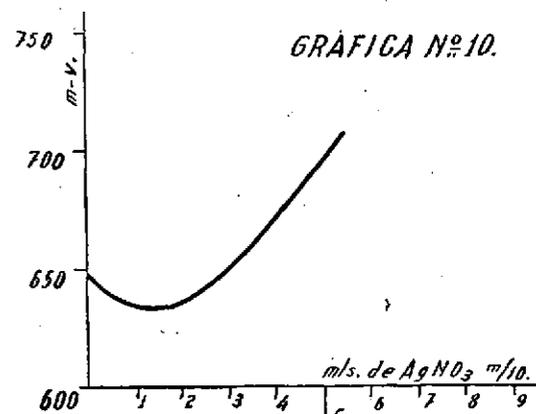
10 mls de sol. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Luz azul.



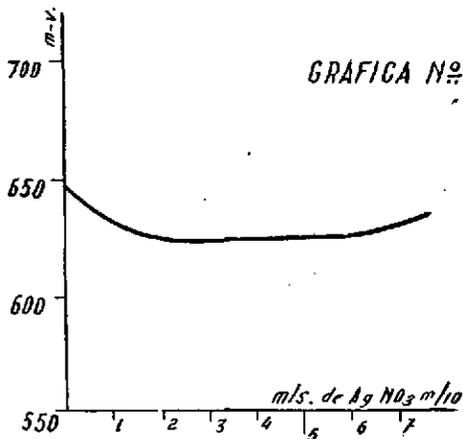
10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Luz roja.



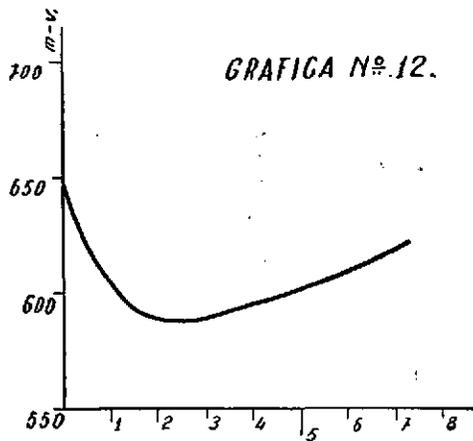
10 mls de sol. de KBr n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con sol. de AgNO_3 n/10
 Luz amarillo naranja intenso.



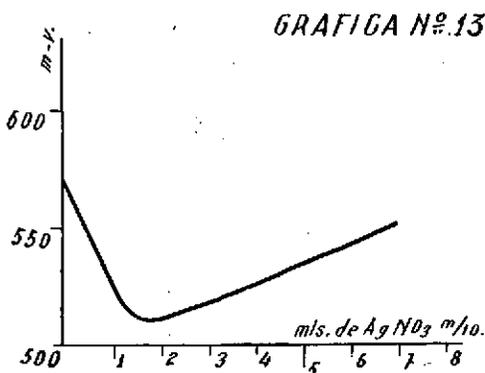
10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO_3 n/10
 Luz amarillo naranja moderada.



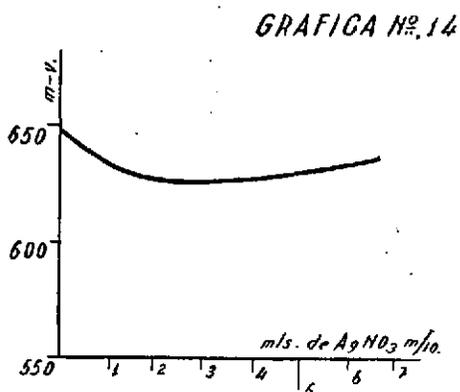
10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Luz rojo naranja



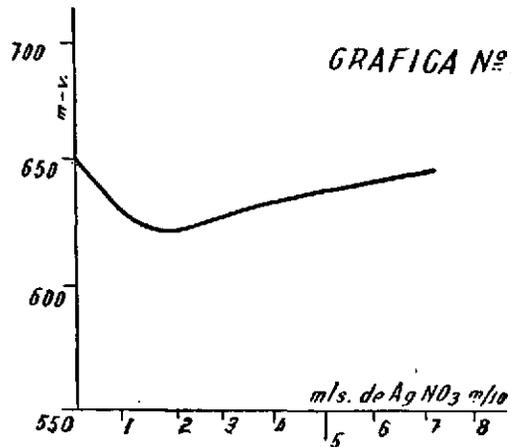
10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Luz verde.



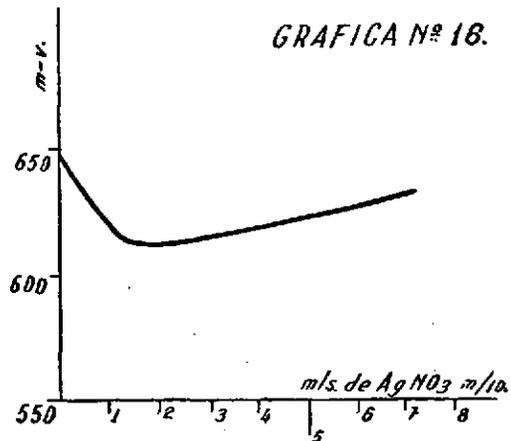
10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Luz de lámpara de rayos infrarrojos



10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Día nublado.

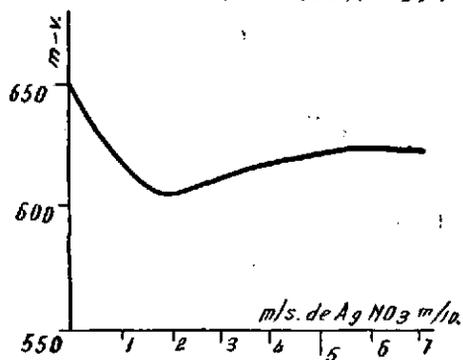


10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Día nublado.

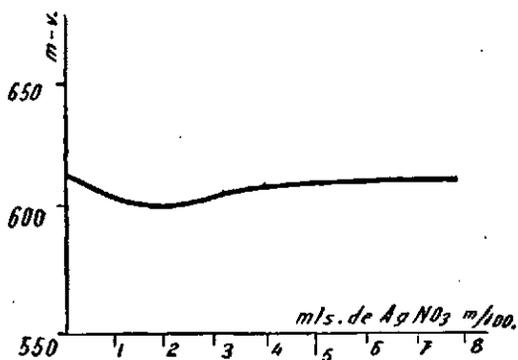


10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Día nublado.

GRAFICA Nº 17.



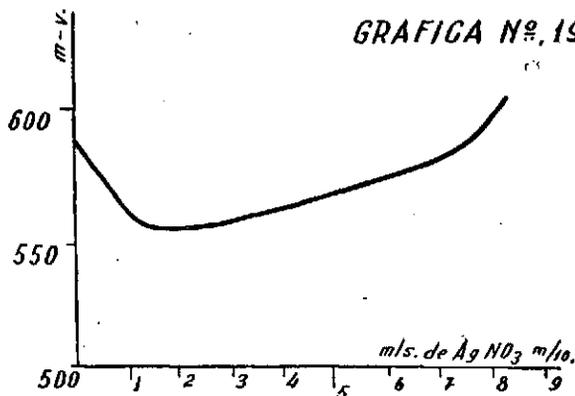
GRAFICA Nº 18.



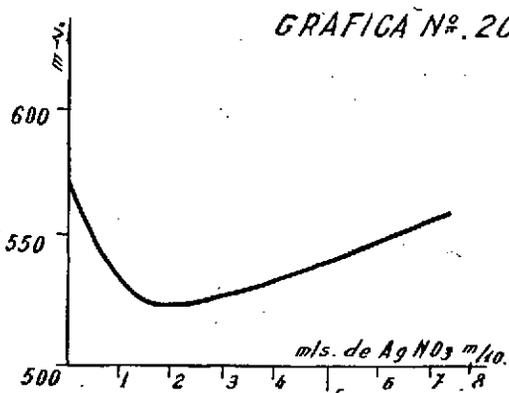
10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Rayos infrarrojos, tensión 3f V.

10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Día nublado.

GRAFICA Nº 19.



10 mls de sol. de KBr n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con sol. de AgNO₃ n/10
 Rayos infrarrojos, tensión 90 V.



10 mls de dis. de KBr n/10

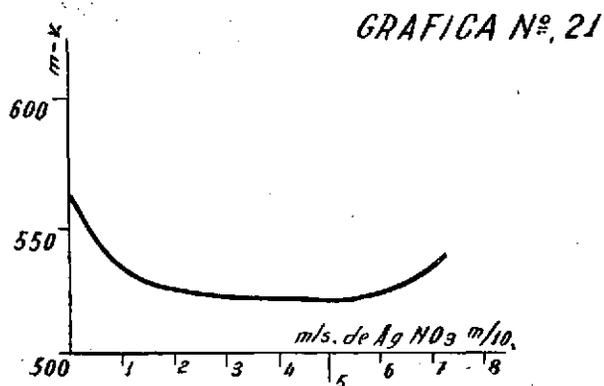
1 » » » » HNO₃ 2N

3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%

1 » » » » vanadato 1%

Valorado con dis. de AgNO₃ n/10

Rayos infrarrojos, tensión 100 V.



10 mls de dis. de KBr n/10

1 » » » » HNO₃ 2N

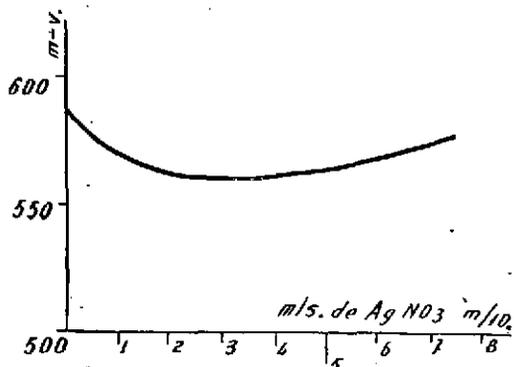
3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%

1 » » » » vanadato 1%

Valorado con dis. de AgNO₃ n/10

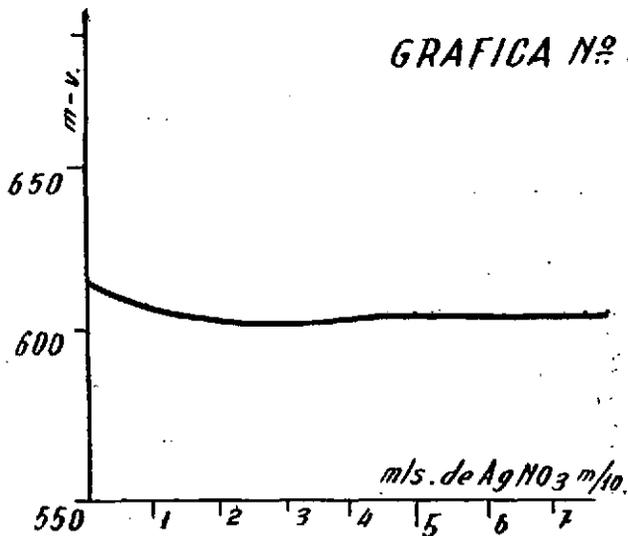
Rayos infrarrojos, tensión 110 V.

GRAFICA Nº 22.

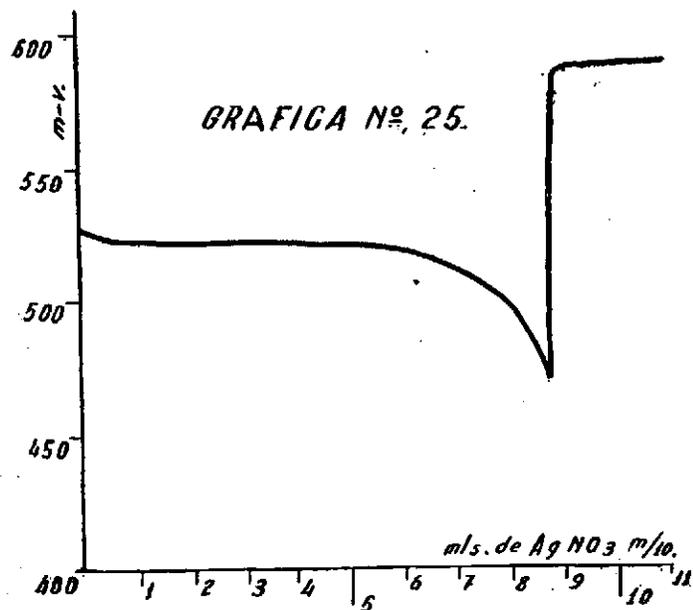


10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Rayos infrarrojos, tensión 120 V.

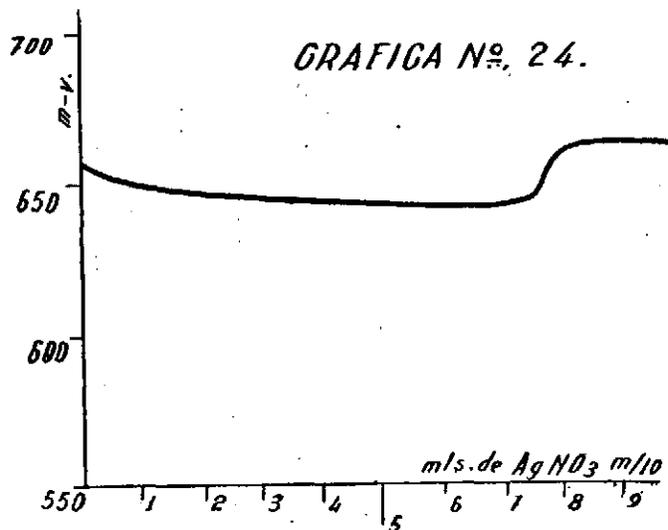
GRAFICA Nº 23



10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10
 Rayos infrarrojos, tensión 130 V.



10 mls de dis. de KSCN n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 2 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de $AgNO_3$ n/10



10 mls de dis. de KCl n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de $AgNO_3$ n/10

III

SÍNTESIS DE LA O-DIFENETIDINA

Al no encontrar en la bibliografía consultada una receta para la obtención de la o-difenetidina, ensayamos el método de obtención para el homólogo más próximo, la o-dianisidina, dado por Groggins (16). Dice como sigue:

«Reducción de o-nitroanisol.—Se mezclan 150 libras de o-nitroanisol y 15 galones de etanol en una caldera de hierro calentado con vapor y provista de refrigeración a reflujo y se lleva a la ebullición. Se agita la mezcla fuertemente y se efectúa la reducción por la adición intermitente y progresiva de polvo de Zn y NaOH, añadiendo el uno o el otro como se necesite, con tal velocidad que se mantenga un reflujo continuo, siendo la cantidad total de sosa cáustica, aproximadamente de 15 libras de una disolución de 35-40° Bé y la cantidad total de polvo de Zn de unas 190 libras. La cantidad de NaOH corresponde aproximadamente al 2-2,6 % de la cantidad teóricamente necesaria para transformar el Zn del estado metálico al de cincato.

La sosa cáustica actúa como acelerador, particularmente en la continuación de la reducción del azoxi al azo-compuesto, después de lo cual, ulteriores adiciones de sosa cáustica tienen un efecto relativamente pequeño. La reducción puede seguirse hasta y a través de los estados azoxi y azo y por último al hidrazo. Durante la última etapa de la reducción, el Zn que queda se añade más lentamente y el reflujo se mantiene por calentamiento exterior; la reducción como tal, parece avanzar más lentamente durante esta etapa. Por este motivo, cuando empiecen a separarse cristales en muestras de ensayo, es ventajoso acelerar el término de la reducción añadiendo unas 15 libras de Zn en polvo en pequeñas dosis a pequeños intervalos. Puede seguirse el progreso de la reacción o reduc-

ción tomando muestras de la masa de reacción y goteándolas sobre papel. Cuando la reducción se aproxima a su término, se hacen mayores y más amarillos los cristales, y cristalizan con rapidez. Estos siguen así hasta que la reducción a hidrazo-anisol es completa; entonces, se vuelven repentinamente casi incoloros. En esta etapa, la masa puede tender a hacer algo de espuma, en cuyo caso se la puede suprimir enfriando la caldera de reacción. Evitando cualquier gran exceso de polvo de Zn se tiende también a evitar una espuma excesiva.

«Después de una reducción completa, la mezcla es de color gris claro y relativamente espesa, de manera que el ZnO no se separa con facilidad de la solución. El alcohol se destila entonces calentando directamente y se recupera en estado muy concentrado, de manera que es directamente utilizable para otra vez. La destilación directa del alcohol de esta manera, deja un residuo espeso y granular, a partir del cual puede extraerse el hidrazo-anisol con facilidad, por medio de un disolvente».

«Extracción del hidrazo-anisol.—

Después de la eliminación del alcohol por destilación, el residuo, que consiste principalmente en hidrazo-anisol con alguna cantidad pequeña de anisidina y del residuo de ZnO mezclado con algo de NaOH o zincato sódico, se deja enfriar a unos 50° C. Se añaden entonces unos 40 galones de benceno y se agita esta mezcla por un período, aproximadamente, de una hora, hasta que se obtenga una disolución concentrada del hidrazo-anisol en benceno. Entonces se pasa a una vasija de sedimentación la disolución bencénica, se deja reposar el Zn y se decanta. Se extrae posteriormente el residuo de Zn por adición de ulteriores cantidades de benceno hasta que se ha extraído todo el hidrazo-anisol, dejando en un estado relativamente puro el Zn residual.

La cantidad total de benceno usado puede llegar a 80 galones o más. Después de que la extracción sea completa, puede recuperarse el benceno retenido por el residuo de Zn, por destilación. El ZnO (residuo), está prácticamente libre de materia orgánica. Se puede obtener el hidrazo-anisol por cristalización del disolvente o por destilación del benceno».

«Transposición a dianisidina.—

Se añade una cantidad limitada de agua a la carga y se enfría la mezcla a -2° hasta -8° C. Mientras que se mantiene esta temperatura se añade 140 partes de HCl al 33 % para transponer el hidrazo-anisol a clorhidrato de dianisidina. Después de que la mezcla se ha agitado durante cuatro horas a esta temperatura, se añaden 5 partes de polvo de hierro. Se sigue la agitación a 0-10° C hasta que la masa se ponga gris. Esto necesitará unas 8 horas. Se añade entonces 60 partes de sal y el

clorhidrato de dianisidina se filtra y lava con solución fría al 8 % de sal. El clorhidrato de dianisidina se disuelve en agua hirviendo y se filtra a 100-101° C. El lodo se lava con agua hirviendo y se unen los filtrados. El filtrado se agita mientras se enfría a 0 hasta -2° C y el clorhidrato de dianisidina que cristaliza, se filtra y lava con agua fría. El filtrado y agua de lavado, que están saturados con clorhidrato de dianisidina se guardan para usarlos en lugar de agua en las transposiciones siguientes. El clorhidrato de dianisidina se suspende en agua y se transforma en dianisidina por adición de sosa en ceniza hasta que la suspensión sea alcalina. Entonces se enfría a 20-30° C, se filtra y lava con agua fría. La dianisidina se seca a 90-100° C bajo vacío. La sustancia es blanca y tiene un punto de fusión de 135,5-137°, comparado con 137 para la sustancia pura».

En la obtención de la difenetidina por el método expuesto han surgido varias dificultades. Se puede admitir que este método sea utilizable en la escala industrial, lo cual no implica que sea un buen método para el laboratorio.

Según se indica en Beilstein (17), el o-o'-hidrazofenetol se mantiene inalterado en estado seco. Pero sus disoluciones se oxidan rápidamente cuando están expuestas al aire. Como no queda indicada esta propiedad de oxidarse fácilmente en la citada obra para el o-o'-hidrazoanisol, resulta necesario utilizar en la extracción del o-o'-hidrazofenetol un disolvente que sea mucho más volátil que el benceno. Por ello hemos utilizado la extracción con éter y seguidamente después de separar el éter del residuo de Zn, hemos eliminado el disolvente por arrastre en corriente de CO₂, colocada la disolución en un frasco lavador de boca ancha. El residuo, sólido, amarillo claro, que queda después de la evaporación completa del éter, puede llevarse directamente a la transposición bencidínica. Cuando la extracción se hace con benceno, al quedar el sólido seco está oxidado casi por completo, por lo cual hay que reducirlo antes de efectuar la transposición bencidínica.

Mientras que el método del Groggins para la obtención del hidrazo compuesto dió resultados satisfactorios (rendimientos de 69 %), no fué así con la transposición bencidínica. En este último caso el rendimiento máximo obtenido ha sido de un 5,5 %, calculado a partir de hidrazofenetol, por lo cual hemos ensayado otros métodos de transposición, resultando satisfactorio el indicado en el Rojahn-Giral (18) para la obtención de bencidina a partir de hidrazobenceno.

De paso sea dicho aquí que, como puede verse en la receta que antecede, el Groggins no indica el rendimiento que se puede esperar para la o-dianisidina.

Hemos partido, en la obtención de la difenetidina, del o-nitrofenol y

yoduro de etilo, siguiendo, para obtener el o-nitrofenol, una receta dada por C. F. H. Allen y J. W. Gates (19) para el o-nitro-butoxibenceno o éter o-nitrofenil-butílico. El método es el que sigue:

Preparación del o-nitrofenetol

Se hierve a reflujo calentando en baño de vapor una mezcla de 56 g de o-nitrofenol, 70 g de yoduro de etilo, 56 g de carbonato potásico anhidro y 400 ml de acetona seca, en un matraz de fondo redondo de 1,5 l. La ebullición debe durar 48 horas, siendo conveniente agitar el matraz en las primeras dos horas para que no se aglomere el sólido. Después de pasar este tiempo se separa la acetona por destilación y se añade al residuo 400 cc de agua. Se extrae el producto con dos porciones de 100 cc de benceno. Los extractos bencénicos se unen y se lavan con tres porciones de 100 cc de sosa al 10%, se elimina el benceno por destilación a presión ordinaria y el aceite residual se destila a presión reducida. En los diferentes ensayos hechos (en algunos de los cuales se ha efectuado la extracción con éter sin variar el rendimiento) ha sido el rendimiento medio de un 80 % de sustancia pura, de punto de ebullición 150-152° C a 15/17 mm; 154-156° a 20/22 mm; 159-161° a 25/28 mm; 172° C a 38 mm.

El o-nitrofenetol obtenido se transforma en el hidrazo-compuesto como sigue:

En un matraz de 250 cc de dos bocas, una de las cuales va provista de un reflujo, se mezclan hasta disolución 20 g de o-nitrofenetol y 25 cc de etanol y se hierve por medio de un baño de vapor. Agitando vivamente, se añaden dos g de sosa (35-40 Bé) y poco a pocos unos 22 g de Zn en polvo. Después de la primera adición de Zn puede suprimirse el baño de vapor, ya que la reacción suministra la energía suficiente para mantener un reflujo continuo y sólo hay que procurar añadir el polvo de Zn de tal manera que no cese la reacción. Es importante una agitación frecuente para que el Zn esté continuamente en contacto con la disolución. Cuando la reducción se aproxima a su término, el líquido cambia de color pardo-marrón a gris amarillento claro. Entonces conviene añadir el resto de Zn en pequeñas porciones en intervalos breves y calentar al baño de vapor durante media hora. Se separa por destilación el alcohol y se deja enfriar el residuo. Se añade 180 cc de éter o benceno y se agita, pasando todo a un matraz de 500 cc y después de volver a agitar por un rato (aproximadamente media hora) se deja sedimentar, decantando el líquido y repitiendo la extracción dos veces más, con 90 cc de éter o benceno cada una, de manera que el total sea de unos 360 cc. Para evitar la oxidación y especialmente con el éter, conviene evaporar la solución inmediatamente después de decantarla, por lo que es aconsejable exponerla a una viva corriente de CO₂ que facilitará una rápida evaporación y por la baja temperatura producida evitará en lo posible una oxidación excesiva. Con el éter se obtuvieron así unos cristales de color amarillo muy claro. El sólido que queda al evaporar el benceno, tiene el color rojo típico de los azo-compuestos.

Partiendo de 20 gramos de o-nitrofenetol obtuvimos 11,2 g de o-hidrazo-fenetol, correspondiendo a un rendimiento de 69 %. Por el método de extracción con benceno obtuvimos 13,55 g de o-azofenetol a partir de 20 g de o-nitrofenetol, correspondiendo a un rendimiento de 84 %.



Transposición bencidinica

Se prepara en caliente una disolución no muy concentrada del clorhidrato de difenetidina, con adición de un poco de HCl diluido, se enfría rápidamente a 15-20° C, se añade un pequeño exceso de disolución concentrada de NaOH y se enjuga con agua. Antes de añadir la sosa, la disolución debe ser perfectamente transparente, y si así no ocurre debe filtrarse antes. La difenetidina libre se recrystaliza en poco alcohol y se seca completamente en un desecador de Abderhalden a 100° y bajo vacío. El producto obtenido tiene un color gris y tiene un punto de fusión de 116-117° C (117° C en el Beilstein) (20). Se obtuvieron 5,25 g, correspondiente a un rendimiento del 75 %.

Transposición a partir de azofenetol

Se suspende 5,5 g de azofenetol en 55 cc de alcohol y se hace hervir suavemente. Se añade lentamente una disolución de 10 g de cloruro estannoso en 25 cc de HCl concentrado, agitando continuamente, hasta que el sólido en suspensión se haya puesto gris. Se deja enfriar y se añade 25 cc de HCl concentrado para precipitar el resto de difenetidina que pudiera estar aún en disolución. El clorhidrato de difenetidina se filtra a la trompa y se seca. Entonces se disuelve en 50 cc de agua caliente y se añade en ligero exceso una disolución al 20 % de sosa, cuidando de que permanezca la reacción alcalina al papel de tornasol. El precipitado, de color violeta, se separa filtrando a la trompa, se lava con agua hasta que no dé reacción alcalina y se seca en lo posible, siguiendo posteriormente su desecación completa al vacío y a unos 100° C en un desecador de Abderhalden. Obtuvimos 1,7 g de la sustancia de punto de fusión 115-117° C, correspondiendo a un rendimiento de un 31 %.

IV

LOS SISTEMAS VANADATO-NAFTIDINA Y Fe^{3+} -NAFTIDINA EN LA
VOLUMETRIA DE I^- CON Ag^+ E INVERSA

Siguiendo el estudio sistemático de las bases orgánicas útiles para sistemas indicadores de oxi-adsorción, hemos ensayado también la naftidina. De los distintos oxidantes ensayados y de las investigaciones con los diferentes haluros, solamente hemos encontrado aplicación para las volúmetrías de ioduros con nitrato de plata e inversas, en combinación con el vanadato potásico y de una manera más restringida con el Fe^{3+} . Tanto con el sistema vanadato-naftidina como con el Fe^{3+} -naftidina puede llegarse en las valoraciones hasta concentraciones n/100 en el ioduro. Y es curioso señalar, como veremos posteriormente, que empleando los sistemas indicadores formados con los mismos oxidantes, pero con o-difenetidina en lugar de la naftidina, las disoluciones n/100 sólo pueden valorarse utilizando el oxidante Fe^{3+} y no con el vanadato. Esto constituye una de tantas particularidades que confirman la naturaleza específica del conjunto *oxidante-base orgánica*, que venimos denominando *sistema indicador*, solamente explicable con arreglo a la teoría de la oxi-adsorción.

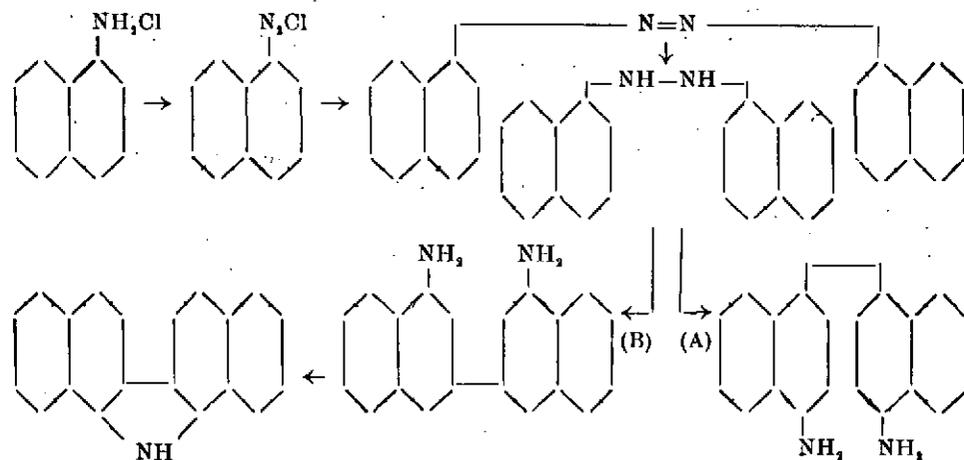
La brusquedad de los cambios para este haluro, queda patente en las gráficas VII y VIII, donde se ve el salto de potencial que presenta la valoración de ioduros con Ag^+ , utilizando la naftidina.

Obtención de la naftidina

Utilizamos para la síntesis de la naftidina el método indicado por Cohen y Oesper (21); en él se parte de la alfanafetilamina o, mejor dicho, de su clorhidrato. La función amina es diazotada y después se pasa a azonaftaleno por la reacción de Lange, típica para los compuestos sulfónicos y naftalénicos: adición de acetato sódico para obtener un pH que

favorezca la copulación, y después sulfito sódico como reductor para la eliminación de un grupo diazo por cada dos moléculas de cloruro de naftalenodiazonio. El azonaftaleno es reducido por medio de cloruro estannoso a hidrazonaftaleno y éste, por transposición bencidínica, se transforma en naftidina, la cual es precipitada en medio clorhídrico concentrado, y la base libre se pone en libertad por neutralización con sosa. La receta recomienda llevar cuidado al realizar la transposición bencidínica (A), pues al prolongar el calentamiento en medio ácido, el dinaftileno producido en la transposición difeniloidea (B), da dinaftocarbazol, el cual impurifica a la naftidina y sólo se puede separar de ella con dificultad. Es sabido que dicha transposición difeniloidea se presenta con frecuencia en el caso de los compuestos naftalénicos.

El esquema de la reacción es el siguiente:



Método de trabajo.—Se añade, agitando, 35 g de clorhidrato de alfa-naftilamina a 500 cc de agua en un vaso de 800-1.000 cc, y después, 17.5 cc de ácido clorhídrico concentrado, se pone en marcha el agitador mecánico y se enfría la solución hasta 0° en un baño. Se añade, agitando, ácido sulfúrico diluído frío (21 cc de p. e. 1,84 con 200 cc de agua). La suspensión de la sal de amina se diazota (agitando vivamente, considerando las precauciones de costumbre en lo que respecta a la temperatura), añadiendo lentamente una disolución fría de 14 g de nitrito sódico en 80-100 cc de agua. La disolución pardo-rojiza de la sal de diazonio se deja estar 5 minutos (enfriando bien) y se filtra a la trompa, recogién dose en un Kitasato enfriado previamente y mantenido en un baño de hielo. El filtrado, frío, se lleva a un vaso de 2 l. (baño hielo), se pone en marcha el agitador y se añade lentamente una disolución fría de 66 g de acetato sódico anhidro en 300 cc de agua, manteniéndose la temperatura entre 0° y 5° . Se añade entonces lentamente una disolución fría de 31 g de sulfito sódico en 200 cc de agua, siguiendo un desprendimiento de

nitrógeno, y empieza a separarse 1-Í'-azo-naftaleno. Después de haber añadido la disolución de sulfito se sigue la agitación por 5 minutos. La suspensión se quita entonces del baño de hielo y se calienta en un baño maría y el precipitado de color marrón o naranja se separa por filtración, se lava y se seca sobre plato poroso. Rendimiento: 31 g p. f. 180-184° C.

El precipitado húmedo puede llevarse directamente al ensayo siguiente:

Se suspenden 20 g de azonaftaleno sin purificar en 200 cc de etanol y se hierve suavemente. Se añade lentamente (agitando de vez en cuando) una disolución de 40 g de cloruro estannoso en 100 cc de ácido clorhídrico concentrado, hasta que el sólido en suspensión se haya quedado de color marrón claro. Se interrumpe el calentamiento inmediatamente, dejando enfriar la suspensión a temperatura ambiente, entonces se añaden 100 cc de ácido clorhídrico concentrado para precipitar el resto del cloruro de naftidinio. De ninguna manera se debe calentar la disolución con el ácido, pues el dinaftileno (1-Í'-diamino-2-2'-dinaftilo) presente en la disolución, calentado con clorhídrico, pierde amoníaco, dando dinafto-carbazol que precipita con el cloruro de naftidinio y hace más difícil su purificación.

El cloruro de naftidinio se separa de la suspensión fría, se seca por succión lo posible, se suspende en 200 de agua y se añade un ligero exceso de disolución de NaOH al 20 %. La mezcla se calienta y se mantiene durante 10 minutos a unos 40° C, agitando con frecuencia. Se filtra la naftidina bruta, se lava con agua hasta que esté libre de álcali y se seca por succión todo lo posible. Se hierve la base bruta en 120 cc de etanol y se añade lentamente piridina (40-50 cc) a la suspensión hirviendo, hasta que el sólido se haya disuelto. Se separa cualquier impureza visible filtrando la disolución caliente. El filtrado se deja enfriar lentamente y la naftidina se separa en cristales bien formados, suficientemente puros para ser utilizados como indicador. p. f. 198-199° C. 20 g de azonaftaleno dan 6 g de naftidina purificada, correspondiendo a un rendimiento de 33,5 %.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de AgNO₃ n/10.—Se valora gravimétricamente contra Cl⁻. A partir de esta disolución, se preparó otra, por dilución, de concentración n/10.

Disolución de KI n/10.—Valorada gravimétricamente contra Ag⁺. A partir de ella se preparó la de concentración n/100, por dilución.

Disolución de naftidina al 0,4 %.—Se prepara disolviendo 0,4 grs de la base orgánica el alcohol de 95°, hasta completar un volumen de 99 mls y añadiendo después 1 ml de ácido acético glacial.

Disolución de metavanadato potásico al 1 %.—Se disuelve 1 gr de metavanadato potásico en agua, hasta completar 100 mls.

Disolución de alumbre férrico-amónico al 4 %.—Se disuelven 4 grs de alumbre férrico-amónico Merck en agua hasta completar un volumen de 100 mls.



PROCEDIMIENTO

Valoración de I⁻

La muestra de yoduro n/10, colocada en un vaso, se diluye con un volumen igual de agua; se le añaden, en el orden indicado, el ácido nítrico, 4-6 gotas de la disolución de naftidina al 0,4 % y 2 gotas de la de vanadato potásico al 1 %. La disolución presenta entonces un color amarillento, el cual, al efectuar la valoración, desaparece, dejando el medio blanco o ligeramente amarillento turbio; el precipitado, que ha adsorbido el indicador, está verde, y se intensifica su color durante la volumetría hasta llegar a verde grisáceo antes del p. e. Al caer la gota de AgNO_3 , se ve una estela rosa que desaparece al agitar. El líquido va tomando un ligero tono naranja que pasa a color rosa claro una gota antes del p. e. Con otra gota pasa a rosa carmín, quedando el precipitado de color amarillo verdoso claro. Resiste una acidez 3,4 n en HNO_3 .

Con yoduro n/100 puede efectuarse la valoración con los dos sistemas indicadores siguientes:

a) 3 gotas de disolución de naftidina al 0,4 % y 1 gota de vanadato al 1 %.

b) 2-3 gotas de naftidina al 0,4 % y 0,5 mls de disolución de alumbre férrico al 4 %.

Como se ha indicado ya anteriormente, no se diluyen las muestras de esta concentración. Con ambos sistemas, los cambios de coloración son iguales. La disolución, amarilla, se aclara a lo largo de la volumetría, y el precipitado, gris oscuro, pasa a azulado o liláceo antes del p. e. El viraje queda avisado ya por este cambio en el precipitado, y, además, el líquido se pone rosa claro. Entonces cambia bruscamente el color del líquido a un rosa fuerte, y el precipitado se aclara quedando de color verdoso. Ambos sistemas resisten la misma acidez, que debe ser inferior a 0,8 n.

Valoración de Ag⁺

La muestra de plata n/10 se diluye con agua y se le añaden el ácido nítrico, 6 gotas de naftidina al 0,4 % y 4 gotas de vanadato al 1 %. El líquido queda de color rosa carmín fuerte, pero al añadir I^- , cambia a rojo-naranja. Este color queda hasta que el precipitado coagula, dejando el medio como el inicial, de color rojo fuerte, y siendo el precipitado amarillo; éste, cambia paulatinamente a verdoso, a la vez que el color rosa del líquido palidece poco a poco. 1 ó 2 gotas antes del p. e. se puede percibir perfectamente el color rosa pálido del medio, desapareciendo este color y dejando un líquido incoloro transparente en el p. e. El precipitado queda verde, un poco amarillento. La resistencia a la acidez es máxima a 4 n en HNO_3 .

Las disoluciones de Ag n/100, no se pueden valorar por este método, ya que la desaparición del color del líquido es paulatina y no permite una apreciación exacta del punto de viraje.

TABLA N.º 1

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,1 N F=1,0068 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1197 mls.	Cl ⁻		Error aprox. %	
	Dis. de naftidina al 0,4 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 % gotas				puesto grs.	hallado grs.		
1	2	2	1	5	4,475	0,0639	0,0636	-0,4	
2	4	2	1	10	8,975	0,1278	0,1275	-0,2	
3	6	3	1	15	13,45	0,1917	0,1911	-0,3	
4	7	4	1	20	17,875	0,2556	0,2540	-0,6	
5	7	4	1	25	22,4	0,3195	0,3183	-0,3	
6	4	2	2	10	8,95	0,1278	0,1272	-0,4	
7	4	2	3	10	8,95	0,1278	0,1272	-0,4	
8	4	2	4	10	8,975	0,1278	0,1275	-0,2	
9	4	2	5	10	8,95	0,1278	0,1272	-0,4	
			HNO ₃ conc.						
10	6	5	1	10	8,95	0,1278	0,1278	-0,4	
11	6	3	3	10	8,95	0,1278	0,1278	-0,4	
12	7	4	5	10	8,95	0,1278	0,1278	-0,4	
13	7	4	6	10	8,75	0,1278	0,1243	-2,8	

TABLA N.º 2

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,01N F=1,1106 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1420 mls.	I ⁻		Error aprox. %
	Dis. de naftidina al 0,4 % gotas	Dis. de alum- bre férrico al 4 % mls.				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	2	0,5	0,5	10	0,975	0,1410	0,1413	+0,2
2	2	0,5	0,5	15	1,450	0,2114	0,2102	-0,5
3	2	0,5	0,5	20	1,950	0,2819	0,2826	+0,2
4	2	0,5	0,5	25	2,435	0,3524	0,3529	+0,1
5	2	0,5	1	10	0,98	0,1410	0,1420	+0,7
6	2	0,5	2	10	0,97	0,1410	0,1406	-0,2
7	3	0,5	3	10	0,965	0,1410	0,1397	-0,9
8	3	0,5	4	10	0,955	0,1410	0,1384	-2,5



TABLA N.º 3.

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,01 N F=1,0068 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1420 mls.	I ⁻		Error aprox. %
	Dis. de naftidina al 0,4 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 % gotas				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	6	1	0,5	10	0,86	0,1278	0,1275	-0,1
2	6	2	0,5	15	1,29	0,1917	0,1914	-0,1
3	6	2	0,5	20	1,72	0,2556	0,2552	-0,07
4	6	2	0,5	25	2,145	0,3194	0,3184	-0,3
5	6	1	1	10	0,86	0,1278	0,1276	-0,1
6	6	1	3	10	0,86	0,1278	0,1276	-0,1
7	6	1	5	10	0,875	0,1278	0,1299	+1,6

TABLA N.º 4.

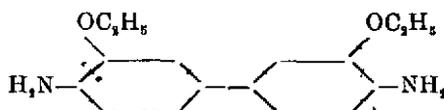
Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1197 mls.	Dis. de KI 0,1 N F=1,0068 mls.	Ag ⁺		Error aprox. %
	Dis. de naftidina al 0,4 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 % gotas				puesta grs.	hallada grs.	
1	6	4	1	10	11,05	0,1208	0,1200	-0,6
2	6	4	2	10	11,075	0,1208	0,1203	-0,4
3	6	4	3	10	11,075	0,1208	0,1203	-0,4
4	6	4	4	10	11,05	0,1208	0,1200	-0,6
5	6	4	5	10	11,075	0,1208	0,1203	-0,4
6	6	4	1	10	11,05	0,1208	0,1200	-0,6
			HNO ₃ conc.					
7	8	4	2	10	11,025	0,1208	0,1197	-0,91
8	8	4	3	10	11,025	0,1208	0,1197	-0,91
9	8	4	5	10	10,875	0,1208	0,1181	-2,2
10	8	4	7	10	10,75	0,1208	0,1168	-3,3
			HNO ₃ 2N					
11	2	2	1	5	5,575	0,0604	0,0605	+0,1
12	8	4	1	15	16,55	0,1812	0,1798	-0,7
13	10	4	1	20	22,15	0,2416	0,2406	-0,4



V

LOS SISTEMAS VANADATO-O-DIFENETIDINA Y Fe^{3+} -O-DIFENETIDINA EN LAS ARGENTOMETRÍAS DE Cl^- , Br^- , I^- Y SCN^- CON Ag^{3+} E INVERSAS

No creemos necesario detallar muy extensamente las circunstancias teóricas referentes al comportamiento de la *o*-difenetidina (4-4'-diamino-3-3'-dietoxi-difenilo



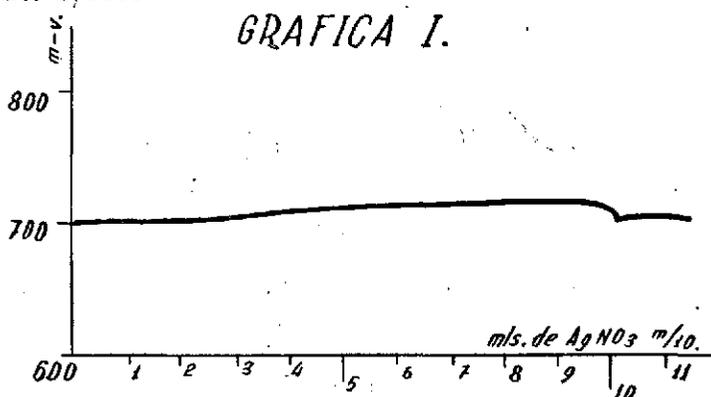
porque, del estudio efectuado con la misma, se ha puesto de manifiesto una gran analogía con los diversos sistemas indicadores de oxi-adsorción de los que forma parte su homólogo la *o*-dianisidina



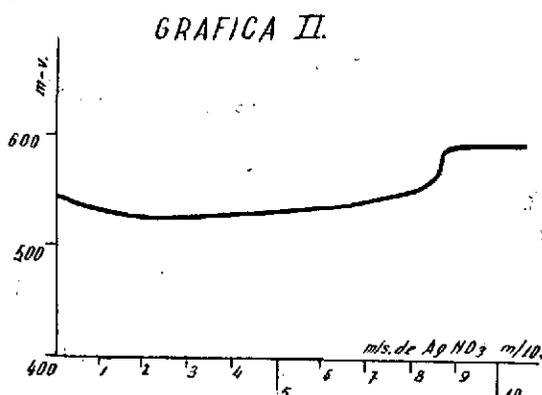
como base orgánica. Nos parece suficiente indicar solamente el parecido que, como era de esperar, muestran ambas sustancias, tanto en las aplicaciones argentométricas como en los colores que en cada caso toman y en los virajes que se producen. Las diferencias que se observan, quizás sean debidas al carácter orgánico más acentuado de la *o*-difenetidina, comparada con su homólogo, ya que los radicales $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ en posición orto con respecto a los grupos amino, disminuyen la influencia de estos últimos más que los $\text{CH}_3\text{O}-$ de la *o*-dianisidina; por lo que su comportamiento como indicador básico resulta más atenuado que el del homólogo citado. Esto queda también reflejado en las curvas potenciométricas de las gráficas I hasta VII.

Hemos utilizado la o-difenetidina con buenos resultados en las volumetrías de Cl^- , Br^- , I^- y SCN^- n/10 con Ag^+ , de Cl^- , Br^- y I^- n/100 con Ag^+ , inversas de Ag^+ n/10 con Br^- y I^- , y de Ag^+ n/100 con I^- .

Sin embargo, no ha sido posible aplicarla a las argentometrías inversas de Ag^+ con cloruros y sulfocianuros, por no apreciarse un cambio marcado de colores en el p. e. Tampoco se ha podido emplear para valorar disoluciones de SCN^- del orden n/100, ni para las inversas de Ag^+ n/100 con Cl^- , Br^- y SCN^- . Ninguna argentometría pudo realizarse con disoluciones n/1000.

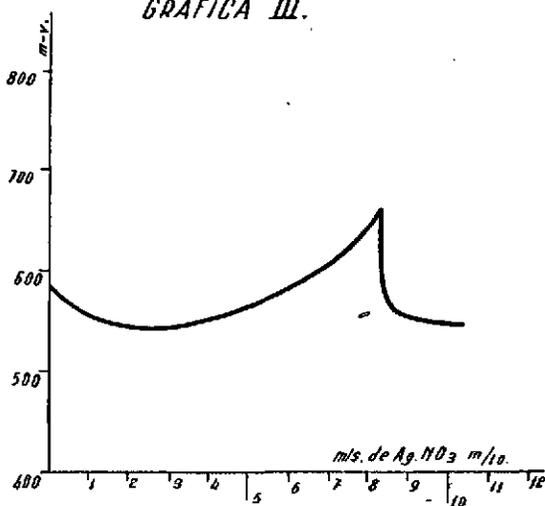


10 mls de sol. de KCl n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con sol. de AgNO_3 n/10



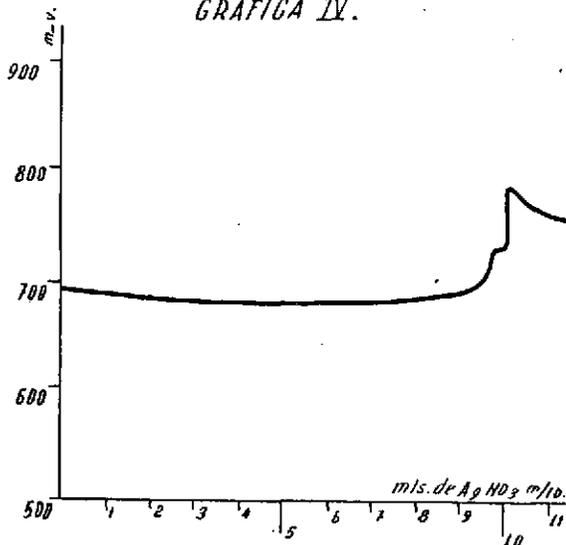
10 mls de dis. de KSCN n/10
 1 » » » » HNO_3 2N
 5 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO_3 n/10

GRAFICA III.

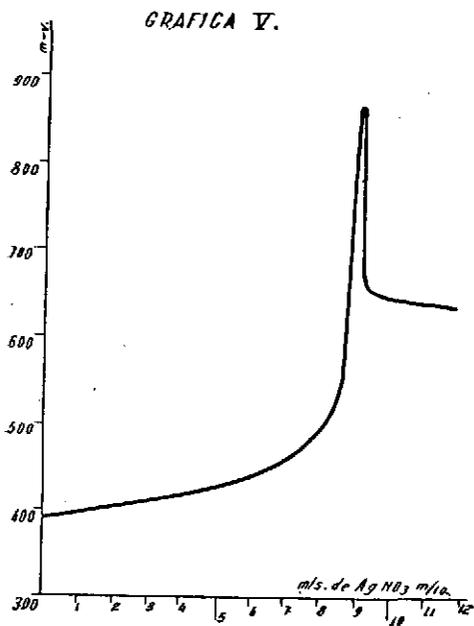


10 mls de dis. de KBr n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10

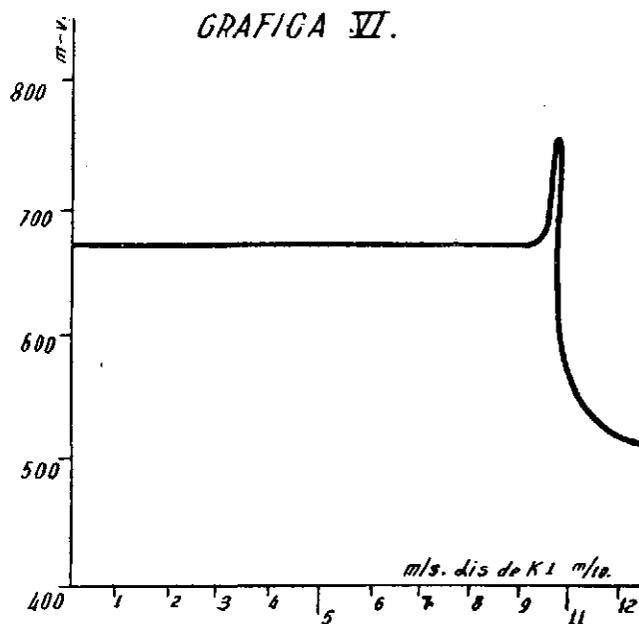
GRAFICA IV.



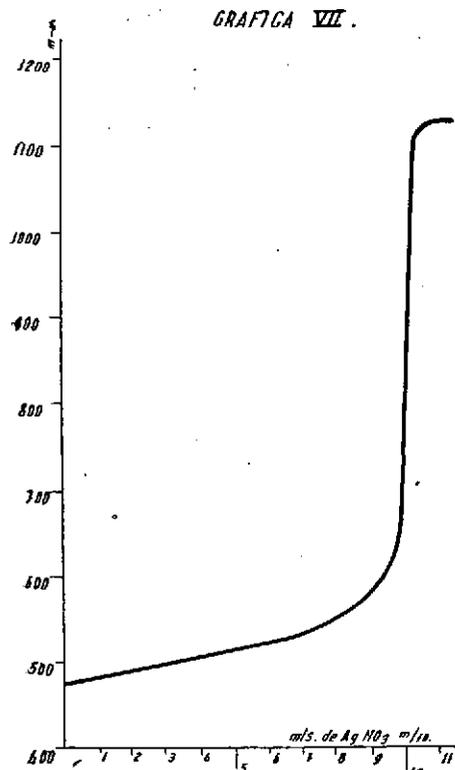
10 mls. de dis. de AgNO₃ n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 1 gota » » » o-difenetidina 0,4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de KBr n/10



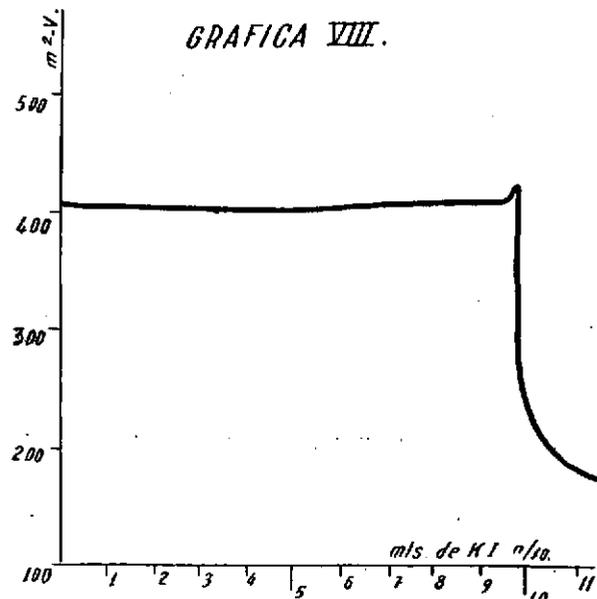
10 mls de dis. de KI n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 5 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 2 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10



10 mls de dis. de AgNO₃ n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 3 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 1 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis de KI n/10



10 mls de dis. de KI n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 4 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 2 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de AgNO₃ n/10



10 mls de dis. de AgNO₃ n/10
 1 » » » » HNO₃ 2N
 6 gotas » » » o-difenetidina 0.4%
 4 » » » » vanadato 1%
 Valorado con dis. de KI n/10

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de AgNO *n/10*.—Se valora gravimétricamente contra Cl⁻. A partir de esta disolución se preparó, por dilución, otra de concentración *n/100*.

Disolución de KCl n/10.—Valorada gravimétricamente contra Ag⁺. A partir de ella se preparó la de concentración *n/100*.

Disolución de KBr n/10.—Esta solución se valoró por gravimetría contra Ag⁺, y a partir de ella se preparó la *n/100* por dilución.

Disolución de KI n/10.—La valoración y dilución como en las anteriores.

Disolución de KCNS n/10.—La valoración como en las anteriores.

Disolución de o-difenetidina al 0,4 %.—Se prepara disolviendo 0,4 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 metavanadato potásico al 1 %.—Se disuelve 1 gr de metavanadato potásico Merck en agua, hasta completar 100 mls.

Disolución de alumbre férrico-amónico, al 4 %.—Se disuelven 4 gr de alumbre férrico amónico Merck en agua hasta completar un volumen de 100 mls.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Cl⁻

Se prepara la muestra de cloruro diluyéndola con un volumen igual de agua, se añade el HNO₃ y después el sistema indicador, constituido por 3 gotas de solución de o-difenetidina al 0,4 % y 1 gota de vanadato al 1 %. La solución queda de color rojo que al añadir Ag⁺ pasa a blanco lechoso, siendo el precipitado gris. Este color se intensifica a lo largo de la volumetría y unas gotas antes del p. e. está el medio incoloro casi transparente. Una o dos gotas antes del p. e. está el medio rosado y con una gota cambia el color del líquido a rojo intenso quedando el precipitado de color gris violáceo claro. El conjunto líquido-precipitado agitado, cambia de gris a rojo vinoso. Al aumentar la acidez queda el precipitado al final más claro, de tono azulado o violeta. El líquido presenta un color rojo menos intenso, que con acidez nítrica concentrada aparece paulatinamente, lo cual llega a hacer imposible la apreciación del viraje a una acidez superior a 3,4 n. En las muestras de 25 cc no se ha conseguido siempre un viraje claro.

En el caso de una solución 0,01 N es preferible utilizar el sistema indicador o-difenetidina-alumbre férrico (1 gota de difenetidina en solución al 0,4 % y 0,5 mls de disolución de alumbre al 4 %), pues el color rojo intenso producido por el vanadato impide ver el viraje. Este sistema tiene la desventaja de resistir muy poca acidez, 0,01 n, como se ve en la tabla 6. Al utilizar el sistema difenetidina-alumbre férrico, es importante trabajar en buenas condiciones lumínicas, para favorecer al máximo la oxi-adsorción.

Valoración de Br⁻

La disolución de bromuro, colocada en un vaso, se diluye con un volumen igual de agua y se añaden entonces, en el orden citado, los reactivos siguientes: el ácido nítrico, 3 gotas de la disolución de o-difenetidina al 0,4 % (con más acidez se aumenta esta cantidad) y una gota de vanadato al 1 %. La disolución de bromuro n/100 no se diluye con agua, y, como en el caso del cloruro, se utiliza una disolución de alumbre férrico al 4 % (0,5 mls en cada muestra) en vez del metavanadato potásico.

Una vez preparada la disolución, se efectúa la valoración dejando caer gota a gota el AgNO₃. La disolución con el precipitado en suspensión toma un color azulado que pasa poco a poco a gris cuando coagula, dejando un líquido blanco lechoso que se hace transparente. Una gota antes del p. e., el líquido está rosado, y con una gota más, cambia el color a rojo intenso, quedando el precipitado blanco crema o gris azulado (según la luz que haya y la acidez). El color rojo del medio se aclara con la acidez. En las soluciones n/100 queda el precipitado gris, pero al aumentar la acidez va pasando a azul. Resiste la disolución n/10 una acidez de 4,5 n, y la n/100, 5,7 n. (Tablas 7 y 8).

Valoración de I⁻

Lo mismo que en las valoraciones de Cl⁻ y Br⁻, se diluyen las muestras de yoduro n/10 con un volumen de agua igual al medido, y se añaden el ácido nítrico, 5 gotas de solución de o-difenetidina al 0,4 % y 2 gotas de vanadato potásico al 1 %.

La solución tiene un color pardo-rojizo que varía al empezar la valoración, pasando al avanzar ésta a amarillento. El precipitado es amarillo-pardo. Cerca del p. e. se tñe el medio de rosa, y en el p. e. con una gota, pasa el líquido a rojo intenso, aclarándose el precipitado, que queda amarillo verdoso. Como en los casos anteriores, el precipitado se aclara con mayor cantidad de ácido; el color del líquido al final es también más claro. Resiste una acidez de 2,8 n.

Las disoluciones n/100, igual que con los cloruros y bromuros n/100, no se diluyen con agua y se emplea como oxidante 0,5 mls de disolución de alumbre férrico al 4 %, formando el sistema indicador con 1 gota de difenetidina al 0,4 %. Los cambios de color son análogos a los de las disoluciones n/10. En ambos casos, pero especialmente en las n/100, puede apreciarse el viraje en el conjunto agitado líquido-precipitado, ya que el color rojo que aparece con una gota prepondera visiblemente, pues coincide su aparición con un aclaramiento del color del precipitado. Resiste una acidez nítrica de 1,1 n.

Valoración de SCN⁻

Igual que en los anteriores, se diluye la muestra con un volumen igual de agua, se añade ácido nítrico, 3 gotas de disolución de o-difenetidina al 0,4 % y 1 gota de vanadato al 1 %. El líquido queda rojo intenso, y cuando se procede a la valoración, el precipitado formado al caer Ag⁺, toma color gris, siendo el medio blanco grisáceo y después blanco violáceo, teniendo el conjunto precipitado-líquido agitado, color gris o violáceo. El color violáceo del líquido se in-

tensifica antes del p. e. tomando un ligero tinte rosado, y después de una gota pasa el líquido a rojo intenso y el precipitado queda finalmente blanco-gris rosado. Al aumentar la cantidad de muestra, los colores son más pálidos, aunque se aumente la cantidad de base y oxidante. Sin embargo el viraje es visible. Con el aumento de acidez, el rojo final del medio se va atenuando hasta que con una acidez superior a 0,5 n ya no se ve, pues el cambio de color rosa violáceo a rojo del líquido no es perceptible.

Los sulfocianuros n/100 no pueden valorarse por este método, pues los colores pálidos que se originan en este caso sí hacen difícil la apreciación del viraje.

Valoración de Ag^+

La valoración de sales de Ag^+ con cloruros no es factible, ya que, utilizando todos los sistemas oxidantes posibles, no se puede apreciar un viraje concreto. El color rosa del medio va debilitándose poco a poco y el precipitado, inicialmente blanquecino, se vuelve grisáceo en la misma medida que se decolora el líquido.

Tampoco cabe utilizar la valoración con sulfocianuros por motivo análogo al anterior: no se produce viraje apreciable. El líquido pierde su color rojo rosado mucho antes del p. e., cambiando el precipitado lentamente de rosa muy claro a violeta.

Con bromuros, por el contrario, es posible valorar sales de plata n/10. Después de diluir la muestra, se le añade el ácido, una gota de disolución de o-difenetidina al 0,4 % y una gota de vanadato potásico al 1 %. En este caso, como se puede ver, es conveniente utilizar sólo un mínimo del indicador básico, pues de este modo se favorece una adsorción en el p. e. que se aproxima a la totalidad en mayor grado. El líquido rojo-pardo se va oscureciendo hasta llegar al p. e., siendo este color menos intenso cuanto mayor sea la acidez empleada. El precipitado tiene el color típico del bromuro de plata. En el p. e., se aclara con una gota el color del líquido, quedando pardo-amarillento claro, con una fluorescencia azul. El precipitado pasa a gris antes del p. e. y vira entonces a gris violáceo azulado, que con acidez tiene más marcado el tono gris.

Este cambio de color no se presenta en la valoración de $AgNO_3$ n/100 con KBr, permaneciendo el color rojo rosado desde el principio, por lo cual no puede aplicarse a disoluciones de dicha normalidad.

Las disoluciones de $AgNO_3$ n/10 resisten una acidez 5,7 n como máximo.

Los ioduros permiten la valoración de Ag^+ en disoluciones n/10 y n/100.

La muestra n/10 se diluye con un volumen igual de agua y se añaden, en el orden indicado, el ácido nítrico, 3 gotas de o-difenetidina, al 0,4 % y 1 gota de vanadato al 1 %. La disolución, roja, se lleva a la valoración; el líquido se decolora un poco al principio, pero su color se intensifica antes de alcanzar el p. e. El precipitado tiene color amarillo propio del ioduro de plata. En el p. e., y con una gota, cambia el líquido a rosa pardo muy claro y el precipitado se hace gris pardo. Con mayor acidez, este color del precipitado es menos intenso, y con acidez nítrica muy concentrada, el líquido pasa de rojo vinoso a pardo, debido al iodo que se pone en libertad al haber exceso de KI. El límite máximo de acidez es 11,4 n.

Las disoluciones n/100 no se diluyen, y se le añaden 2 gotas de o-difenetina al 0,4 %, 0,5 mls de disolución de alumbre férrico al 4 %, y finalmente, el ácido nítrico. Conviene hacer resaltar aquí, que la adición del HNO_3 al final hace que se observe mejor el viraje. El líquido está rosado y amarillea a lo largo de la valoración, apareciendo un precipitado amarillo. Con acidez nítrica concentrada, el líquido durante la valoración es más anaranjado y un poco más violáceo. El viraje se produce por decoloración del líquido, quedando éste amarillento o incoloro, y el precipitado adsorbe el indicador, pasando a gris. Este cambio se ve mejor con acidez nítrica concentrada, pero admite, dentro de los límites aceptables, una normalidad de 1,1 en HNO_3 .

TABLA N.º 5

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KCl 0,1 N F=1,1135 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1420 mls.	Cl ⁺		Error aprox. %	
	Dis. de difenetidina al 0,4 % gotas	Dis. de vana- dato potási- co al 1 % gotas				puesto grs.	hallado grs.		
1	3	1	1	5	4,875	0,0197	0,0197	0,0	
2	3	1	1	10	9,7	0,0394	0,0392	- 0,2	
3	3	1	1	15	14,575	0,0789	0,0788	- 0,1	
4	3	1	1	20	19,45	0,0789	0,0788	- 0,1	
5	3	1	1	25	24,3	0,0985	0,0984	- 0,1	
6	3	1	2	10	9,75	0,0394	0,0395	+ 0,2	
7	3	1	3	10	9,75	0,0394	0,0395	+ 0,2	
8	3	1	4	10	9,725	0,0394	0,0394	0,0	
9	3	1	5	10	9,7	0,0394	0,0393	- 0,2	
			HNO ₃ conc.						
10	3	1	1	10	9,725	0,0394	0,0394	0,0	
11	3	2	2	10	9,75	0,0394	0,0395	+ 0,2	
12	3	2	3	10	9,8	0,0394	0,0397	+ 0,7	
13	3	2	4	10	9,8	0,0394	0,0397	+ 0,7	
14	3	2	5	10	9,8	0,0394	0,0397	+ 0,7	
15	4	2	6	10	9,7	0,0394	0,0393	- 0,2	
16	4	2	7	10	8,8	0,0394	0,0356	- 10,6	

TABLA N.º 6

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KCl 0,01 N F=1,1135 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1420 mls.	Cl ⁻		Error aprox. %
	Dis. de difenetidina al 0,4 % gotas	Dis. de alum- bre ferrico al 4 % gotas				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	1	0,5	0,5	10	0,97	0,0395	0,0395	0,0
2	1	0,5	0,5	15	1,465	0,0592	0,0593	+ 0,1
3	1	0,5	0,5	20	1,955	0,0789	0,0791	+ 0,2
4	1	0,5	0,5	25	2,45	0,0987	0,0987	0,0

TABLA N.º 7

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KBr 0,1N F=1,0335 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1420 mls.	Br ⁻		Error aprox. %	
	Dis. de difenetidina al 0,4 ‰ gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 ‰ gotas				puesto grs.	hallado grs.		
1	2	1	1	5	4,525	0,0413	0,0413	0,0	
2	3	1	1	10	9,1	0,0826	0,0830	+0,4	
3	3	1	1	15	13,6	0,1239	0,1241	+0,1	
4	4	2	1	20	18,125	0,1652	0,1654	+0,1	
5	4	2	1	25	22,7	0,2075	0,2071	+0,1	
6	3	1	2	10	9,15	0,0826	0,0835	+1,0	
7	3	1	4	10	9,15	0,0826	0,0835	+1,0	
8	4	1	6	10	9,125	0,0826	0,0832	+0,7	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
9	4	2	1	10	9,1	0,0826	0,0830	+0,4	
10	4	2	2	10	9,125	0,0826	0,0832	+0,7	
11	5	2	3	10	9,1	0,0826	0,0830	+0,4	
12	5	2	4	10	9,1	0,0826	0,0830	+0,4	
13	6	2	5	10	9,125	0,0826	0,0832	+0,7	
14	6	2	6	10	9,125	0,0826	0,0832	+0,7	
15	6	2	7	10	9,1	0,0826	0,0830	+0,4	
16	6	2	8	10	9,05	0,0826	0,0826	0,0	



TABLA N.º 9

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,1N F=1,1106 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1420 mls.	I ⁻		Error aprox. %
	Dis. de difenetidinanadato potá- al 0,4 ‰ gotas	Dis. de va- sico al 1 ‰ gotas				puesto grs.	hallado grs.	
1	5	2	1	5	4,875	0,0705	0,0706	+0,1
2	5	2	1	10	9,75	0,1409	0,1313	+0,2
3	5	2	1	15	14,625	0,2115	0,2119	+0,1
4	5	2	1	20	19,55	0,2819	0,2833	+0,4
5	5	2	2	10	9,65	0,1409	0,1398	-0,7
6	5	2	3	10	9,7	0,1409	0,1406	-0,2
7	5	2	4	10	9,7	0,1409	0,1406	-0,2
8	5	2	5	10	9,7	0,1409	0,1406	-0,2
			HNO ₃ conc.					
9	5	2	1	10	9,7	0,1409	0,1406	-0,2
10	5	2	2	10	9,7	0,1409	0,1406	-0,2
11	5	2	3	10	9,7	0,1409	0,1406	-0,2
12	5	2	4	10	9,675	0,1409	0,1402	-0,4
13	5	2	5	10	9,7	0,1409	0,1406	-0,2
14	5	2	6	10	9,3	0,1409	0,1318	-7,8
15	5	2	7	10	9,3	0,1409	0,1318	-7,8



TABLA N.º 10

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de	Dis. de	I ⁻		Error aprox. %
	Dis. de difenetidina al 0,4 % gotas	Dis. de alum- bre férrico al 4 % mls.		KI 0,01 N F=1,1106 mls.	AgNO ₃ 0,1N F=1,1420 mls.	puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	1	0,5	0,5	10	0,97	0,1410	0,1406	-0,2
2	1	0,5	0,5	15	1,455	0,2114	0,2109	-0,2
3	1	0,5	0,5	20	1,94	0,2819	0,2812	-0,2
4	1	0,5	0,5	25	2,43	0,3524	0,3522	-0,05
5	1	0,5	1	10	0,965	0,1410	0,1397	-0,9
6	1	0,5	3	10	0,965	0,1410	0,1397	-0,9
7	2	0,5	5	10	0,9675	0,1410	0,1402	-0,5
			HNO ₃ conc.					
8	2	0,5	1	10	0,92	0,1410	0,1333	-5,4

TABLA N.º 11

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de	Dis. de	SCN ⁻		Error aprox. %
	Dis. de difenetidina al 0,4 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 % gotas		KCNS 0,1N F=1,0107 mls.	AgNO ₃ 0,1N F=1,1420 mls.	puesto grs.	hallado grs.	
1	3	1	0,5	5	4,5	0,0294	0,0295	+0,3
2	3	1	1	10	8,9	0,0588	0,0589	+0,1
3	5	2	1	15	13,35	0,0882	0,0885	+0,3
4	7	3	1	20	17,6	0,1176	0,1167	-0,7
5	7	3	1	25	22,15	0,1470	0,1468	-0,1
6	3	1	1	10	8,8	0,0588	0,0584	-0,6
7	3	1	2	10	8,8	0,0588	0,0584	-0,6
8	3	1	3	10	8,85	0,0588	0,0586	-0,3
9	4	1	4	10	8,9	0,0588	0,0589	+0,1
10	5	1	5	10	8,85	0,0588	0,0586	-0,3

TABLA N.º 12

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1420 mls.	Dis. de KBr 0,1 N F=1,0335 mls.	Ag*		Error aprox. %
	Dis. de difenetidina al 0,4 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 % gotas				puesta grs.	hallada grs.	
1	1	1	1	5	5,525	0,0616	0,0616	0,0
2	1	1	1	10	11,05	0,1232	0,1232	0,0
3	1	1	1	15	16,525	0,1848	0,1842	-0,3
4	1	1	1	20	22,1	0,2464	0,2464	0,0
5	1	1	3	10	11,075	0,1232	0,1234	+0,1
6	1	1	5	10	11,1	0,1232	0,1238	+0,4
<u>HNO₃ conc.</u>								
7	1	1	1	10	11,1	0,1232	0,1238	+0,4
8	1	1	2	10	11,05	0,1232	0,1232	0,0
9	1	1	3	10	11,05	0,1232	0,1232	0,0
10	1	1	4	10	11,075	0,1232	0,1234	+0,1
11	1	1	5	10	11,025	0,1232	0,1229	-0,2
12	1	1	6	10	11,075	0,1232	0,1234	+0,1
13	1	1	7	10	11,1	0,1232	0,1238	+0,4
14	1	1	8	10	11,05	0,1232	0,1232	0,0
15	1	1	9	10	11,1	0,1232	0,1238	+0,4
16	1	1	10	10	11,1	0,1232	0,1238	+0,4



TABLA N.º 13

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ , 2N mls.	Dis. de AgNO ₃ , 0,1N F=1,1420 mls.	Dis. de KI 0,1N F=1,1106 mls.	Ag ⁺		Error aprox. %
	Dis. de difenetidina al 0,4 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 % gotas				puesto grs.	hallado grs.	
1	3	1	1	5	5,075	0,0616	0,0608	-1,2
2	3	1	1	10	10,2	0,1232	0,1222	-0,8
3	3	1	1	15	15,35	0,1848	0,1839	-0,4
4	3	1	1	20	20,45	0,2464	0,2450	-0,5
5	3	1	0,5	10	10,225	0,1232	0,1225	-0,5
6	3	1	3	10	10,2	0,1232	0,1222	-0,8
7	3	1	5	10	10,2	0,1232	0,1222	-0,8
<u>HNO₃, conc.</u>								
8	4	1	1	10	10,2	0,1232	0,1222	-0,8
9	5	2	3	10	10,25	0,1232	0,1228	-0,3
10	5	2	5	10	10,2	0,1232	0,1222	-0,8
11	5	2	8	10	10,25	0,1232	0,1228	-0,3
12	5	2	10	10	10,3	0,1232	0,1234	+0,1
13	5	2	12	10	10,3	0,1232	0,1234	+0,1
14	5	2	15	10	10,3	0,1232	0,1234	+0,1
15	5	2	20	10	10,3	0,1232	0,1234	+0,1

TABLA N.º 14

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,01N F=1,1420 mls.	Dis. de KI 0,1 N F=1,1834 mls.	Ag ⁺		Error aprox. %	
	Dis. de difenetidina al 0,4 ‰ gotas	Dis. de alum. bre férrico al 4 ‰ mls.				puesta grs.	hallada grs.		
1	2	0,5	0,5	5	0,485	0,0616	0,0619	+0,4	
2	2	0,5	1	10	0,96	0,1232	0,1226	-0,4	
3	4	0,5	1	15	1,44	0,1848	0,1838	-0,5	
4	5	0,5	1	20	1,915	0,2464	0,2444	-0,8	
5	6	0,5	1	25	2,39	0,3080	0,3051	-0,9	
6	2	0,5	2	10	0,96	0,1232	0,1226	-0,4	
7	2	0,5	3	10	0,97	0,1232	0,1238	+0,4	
8	2	0,5	4	10	0,96	0,1232	0,1226	-0,4	
9	2	0,5	5	10	0,97	0,1232	0,1238	+0,4	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
10	3	0,5	1	10	0,98	0,1232	0,1251	+1,0	
10	3	0,5	2	10	1,00	0,1232	0,1276	+3	
12	3	0,5	3	10	1,02	0,1232	0,1302	+5	

VI

LOS SISTEMAS VANADATO-TETRABASE EN LA VOLUMETRÍA DE Br^-
Y IODO-TETRABASE EN LA DE Cl^- E INVERSA

El sistema *vanadato-tetrabase* (tetrametildiaminodifenilmetano), que fué utilizado primeramente por F. Sierra y F. Romojaro (22), en la determinación de I^- con Ag^+ y de I^- en presencia de Cl^- , es uno de los sistemas indicadores de adsorción conocidos de virajes más espectaculares y de mayor resistencia a la acidez. Por tal motivo, nos pareció interesante repetir a modo de confirmación, las tentativas encaminadas a realizar la volumetría inversa de Ag^+ con I^- , que no pudo lograrse antes en nuestro Laboratorio por los citados investigadores. Además, y animado por el carácter brusco e intenso del viraje que en tal argentometría tiene lugar (de amarillo ladrillo a morado), creímos útil generalizar el empleo del indicado sistema a las valoraciones de los restantes haluros.

Mas, al repetir, a modo de verificación y entrenamiento previo, la volumetría de I^- con Ag^+ que nos ocupa, utilizando el sistema vanadato-tetrabase, pudimos observar la necesidad de emplear reactivos puros; pues, utilizando en ensayos de observación sin pretensión de exactitud analítica, una disolución de nitrato de plata que no era pro análisis, y sin que sepamos aún la causa, los virajes no presentaban la brillantez acostumbrada. En cambio, con reactivos puros, los cambios son tan brillantes y precisos como describen sus autores.

Respecto a la realización de la valoración inversa de Ag^+ con I^- , tampoco nosotros hemos podido lograrla.

Pasando al estudio de la aplicación de dicha base orgánica a los bromuros y cloruros, efectuamos ensayos con diversos oxidantes. Mientras que con los bromuros se ve un viraje, aunque no tan bueno como con el yoduro, sea cual fuere el oxidante utilizado, en el caso de los cloruros,

sólo se pudo apreciar el cambio utilizando el sistema iodo-tetrabase. Los oxidantes iodato potásico, vanadato potásico, bromato potásico y sulfato cérico-amónico, no dieron un viraje aceptable.

En la valoración de Br^- con el sistema vanadato-tetrabase, es necesario trabajar en buenas condiciones lumínicas. Pudo observarse que algunas muestras valoradas en la penumbra, no dieron coloración alguna al precipitado, ni a lo largo de la volumetría, ni al final de la misma; este precipitado quedaba blanco, y el medio, transparente. Si una vez sobrepasado el p. e., se colocaban a la luz, a los 15 minutos, el precipitado estaba gris claro y como rodeado de una nube amarilla. Expuestas más tiempo a la luz, las muestras quedaron finalmente como si desde el primer momento se hubiera realizado la volumetría bajo el influjo de una buena luz.

También en la valoración de cloruros con el sistema iodo-tetrabase, ya recomendado, se observó una cierta influencia de la luz; así, al precipitar con Ag^+ en un medio muy ácido con nítrico concentrado, la muestra dió un viraje pobre cuando la argentometría se realizó a la luz del crepúsculo. En cambio, con buena luz solar (aunque naturalmente indirecta), se percibió el viraje perfectamente aun con una acidez nítrica mucho mayor.

Es muy interesante el hecho de que los ioduros valorados con el sistema vanadato-tetrabase, dan viraje en todas las condiciones lumínicas que hemos ensayado: desde una luz muy difusa que apenas permitía ver con claridad, hasta luz solar casi indirecta.

Estos hechos no pueden ya extrañarnos, pues, como hemos dicho, la influencia fotoquímica en el fenómeno de la oxi-adsorción depende tanto del sistema indicador oxidante-base, como de la naturaleza específica del haluro argéntico.

Los sulfocianuros no han dado resultado positivo con la tetrabase, sea cual fuere el oxidante ensayado; ni con mucha, ni con poca luz.

Respecto a las volumetrías inversas de Ag^+ con Br^- , los sistemas constituidos por la tetrabase, por una parte, y por los oxidantes vanadato, bromato, iodato o iodo, por otra, no mostraron virajes aceptables; por el contrario, resultó útil el viraje con cloruros y el sistema iodo-tetrabase.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de AgNO_3 n/10.—Se prepara y valora como quedó indicado anteriormente.

Disolución de KBr n/10.—Ya indicada su preparación.

Disolución de KCl n/10.—Ya indicada su preparación.

Disolución de tetrabase (tetrametildiaminodifenilmetano) al 0,5 %.—Se prepara disolviendo 0,5 grs de la base en alcohol de 95° y se completa el volumen hasta 100 mls.

Disolución de metavanadato potásico al 1 %.—Indicada su preparación anteriormente.

Disolución de yodo en alcohol, al 1 %.—Se disuelve 1 gr de yodo metálico en alcohol y se diluye hasta completar un volumen de 100 mls.

Disolución de iodato potásico al 1 %.—Se disuelve 1 gr de iodato potásico puro en agua, completando el volumen hasta 100 mls.

Valoración de Br⁻

Se colocan las muestras de bromuro n/10 en un vaso, en cada caso, y se diluyen con su volumen de agua. Se le añade, en el orden que se indica, ácido nítrico, 5 gotas de tetrabase al 0,5 % y 2 gotas de vanadato al 1 %. El líquido está incoloro; al proceder a la valoración, el precipitado, inicialmente blanco, se azulea, pasando por lila hasta violeta. El medio está blanco turbio. Antes del punto de equivalencia, el precipitado oscurece y una gota antes, el líquido está ligeramente amarillo. Con una gota, el color amarillo del líquido se intensifica y éste queda transparente; el precipitado pasa a gris plomo. Deben hacerse estas valoraciones con buena luz, ya que, con luz deficiente no se colorea el precipitado durante la volumetría, ni se produce el viraje a amarillo en el líquido. La acidez máxima admisible es 4 n en HNO₃.

Para los bromuros n/100 no se diluye la muestra. Se le añade el ácido nítrico, 7 gotas de tetrabase al 0,5 % y 4 de vanadato al 1 %. Al añadir nitrato de plata, se enturbia la disolución a causa del precipitado blanco que se forma; poco a poco se colorea hasta tener un color violeta (buena luz). El viraje se produce pasando el medio a amarillo y el precipitado a gris. Con mayor acidez se ve mejor el viraje, pues el color del líquido es tan intenso que el amarillo citado se hace verdoso. En las muestras de volumen superior a 15 cc no se puede apreciar bien el viraje, pues el cambio se hace más paulatino con el aumento de volumen. Sin embargo, la adición de 1 gota de disolución de iodato potásico al 1 % después del vanadato, hace que el cambio de color sea más notable y, por consiguiente, facilita una mejor apreciación del viraje. La acidez máxima que resiste es de 0,8 n en HNO₃.

Valoración de Cl⁻

Se coloca la muestra de cloruro n/10 en un vaso y se diluye con un volumen igual de agua. Se le añade entonces el ácido nítrico, 6 gotas de tetrabase al 0,5 % y 4 gotas de disolución de yodo en alcohol al 1 %. Las primeras gotas de disolución de nitrato de plata que caen dejan el conjunto de color violeta fuerte, debido al precipitado; cuando éste coagula, deja el líquido de color rojizo claro, que pasa a rosado claro y llega a blanco lechoso antes del p. e. El viraje se produce por una ligera decoloración del precipitado; el medio se pone amarillo fuerte, llegando a veces a ser verde. El viraje puede apreciarse también en el conjunto precipitado-líquido agitado, pues cambia éste de violeta fuerte a gris pardo. Al aumentar la acidez los colores del precipitado y del líquido son más pálidos, pero la luz tiene aquí una influencia notable: la muestra que tiene 4 mls de ácido nítrico concentrado no dió viraje aceptable

en la luz del atardecer (19-20 horas, mes de abril), sin embargo con buena luz solar indirecta, se podía apreciar todavía muy bien el viraje de la muestra que tenía 6 mls de HNO_3 concentrado. No se puede aplicar este sistema indicador para disoluciones n/100, ya que las gotas de disolución de iodo producen un error superior al admisible. Acidez máxima resistida: 2,3 n en HNO_3 .

Valoración de Ag^+

La muestra se diluye con su volumen de agua, se añade el ácido nítrico, 6 gotas de la disolución de tetrabase al 0,5 % y 4 de la de iodo en alcohol, al 1 %. La disolución queda de color amarillento y, al proceder a la valoración con cloruro, se forma un precipitado blanco que, al acercarse al p.e. se hace rosa. Con una gota se efectúa el viraje, pasando el precipitado a color violeta y el líquido queda amarillento. Con aumento de acidez, el color del precipitado se aproxima más a rosa, y el viraje se hace más brusco, el precipitado cambia con 1 gota, de blanco a rosa violáceo, dejando el líquido incoloro. Acidez que resiste: 0,6 n en HNO_3 .

TABLA N.º 15

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KBr 0'1N F=0,9281 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	Kr ⁻		Error aprox. %	
	Dis. de tetra base al 0,5 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1% gotas				puesto grs.	hallado grs.		
1	5	2	1	5	4,2	0,0371	0,0375	+1,0	
2	5	2	1	10	8,25	0,0741	0,0737	-0,6	
3	5	2	1	15	12,45	0,1112	0,1112	0,0	
4	5	2	1	20	16,7	0,1483	0,1492	+0,6	
5	5	2	2	25	20,85	0,1854	0,1862	+0,4	
6	5	2	2	10	8,3	0,0741	0,0742	+0,1	
7	5	2	3	10	8,25	0,0741	0,0737	-0,6	
8	5	2	5	10	8,3	0,0741	0,0742	+0,1	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
9	5	2	1	10	8,3	0,0741	0,0742	+0,1	
10	5	2	2	10	8,25	0,0741	0,0737	-0,6	
11	5	2	3	10	8,25	0,0741	0,0737	-0,6	
12	5	2	5	10	8,3	0,0741	0,0742	+0,1	
13	5	2	7	10	8,25	0,0741	0,0737	-0,6	

TABLA N.º 16

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KBr 0,01N F=0,9281 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	Br ⁻		Error aprox. %
	Dis. de tetra base al 0,5 % gotas	Dis. de va- nadato potá- sico al 1 % gotas				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	5	2	0,5	5	0,42	0,0371	0,0375	+1,0
2	5	2	0,5	10	0,83	0,0742	0,0741	-0,1
3	5	2	1	15	1,25	0,1113	0,1116	+0,2
4	5	2	1	20	1,67	0,1484	0,1492	+0,5
5	5	2	1	25	2,09	0,1855	0,1867	+0,4
6	5	2	1	10	0,83	0,0742	0,0741	-0,1
7	6	3	1,5	10	0,83	0,0742	0,0741	-0,1
8	6	3	2	10	0,83	0,0742	0,0741	-0,1
9	6	3	2,5	10	0,83	0,0742	0,0741	-0,1
10	6	3	3	10	0,83	0,0742	0,0741	-0,1
11	6	3	4	10	0,81	0,0742	0,0724	+2,4

TABLA N.º 17

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de	Dis. de	Cl ⁻		Error aprox. %
	Dis. de tetrabase al 0,5 o/º gotas	Dis. de Iodo al 1 % gotas		KCl 0,1N F=0,9826 mls.	AgNO ₃ 0,1N F=0,9826 mls.	puesto grs.	hallado grs.	
1	6	3	0,5	5	5	0,0174	0,0175	+0,5
2	6	4	0,5	10	10	0,0348	0,0349	+0,2
3	9	4	1	15	15,1	0,0523	0,0527	+0,7
4	9	5	1	20	20,0	0,0697	0,0699	+0,2
5	10	6	1	25	24,95	0,0871	0,0872	+0,1
6	6	4	1	10	10	0,0348	0,0349	+0,2
7	6	4	2	10	10	0,0348	0,0349	+0,2
8	6	4	3	10	10	0,0348	0,0349	+0,2
9	6	4	4	10	9,95	0,0348	0,0347	-0,2
10	6	4	4	10	9,95	0,0348	0,0347	-0,2
			<u>HNO₃ conc.</u>					
11	6	4	2	10	9,95	0,0348	0,0347	-0,2
12	6	4	4	10	9,9	0,0348	0,0346	-0,5
13	6	4	6	10	9,85	0,0348	0,0344	-1,1

TABLA N.º 18

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=0,9815 mls.	Dis. de FeCl 0,1N F=0,9826 mls.	Ag ⁺		Error aprox. %	
	Dis. de tetrabase al 0,5 % gotas	Dis. de iodo al 1 % gotas				puesta grs.	hallada grs.		
1	6	4	1	5	4,95	0,0175	0,0172	-1,7	
2	6	4	1	10	10,025	0,0349	0,0349	0,0	
3	8	4	1	15	14,95	0,0524	0,0521	-0,5	
4	10	4	1	10	19,975	0,0699	0,0694	-0,7	
5	14	4	1	25	24,95	0,0873	0,0869	-0,4	
6	6	4	2	10	10,025	0,0349	0,0349	0,0	
7	6	4	3	10	9,95	0,0349	0,0345	-1,1	
8	6	4	4	10	9,975	0,0349	0,0346	-0,8	
9	6	4	5	10	9,975	0,0349	0,0346	-0,8	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
10	6	4	1	10	9,975	0,0349	0,0346	-0,8	
11	6	4	3	10	9,9	0,0349	0,0343	-1,7	
12	6	4	5	10	9,9	0,0349	0,0343	-1,7	
13	6	4	7	10	9,9	0,0349	0,0343	-1,7	
14	6	4	10	10	9,9	0,0349	0,0343	-1,7	



VII

EL SISTEMA Hg_2^{2+} -DIFENILTIOCARBAZIDA EN LAS ARGENTOMETRÍAS
DE Cl^- , Br^- , SCN^- E INVERSAS

Los estudios que se han efectuado hasta ahora con compuestos similares al que tratamos, (tal es el caso del sistema Hg_2^{2+} -difenilcarbazona de Sierra y Romojaro), han demostrado la conveniencia de efectuar las volumetrías en condiciones moderadas de intensidad de luz. Con una luz solar intensa, aunque indirecta, llega a veces, con este indicador, a ser imposible percibir el viraje. Por el contrario, cuando con estos sistemas indicadores se trabaja con luz tenue y difusa, los colores son tan brillantes, antes y después del p. e., que no existe la menor dificultad para observar el cambio que se produce.

Con la difeniltiocarbazona ensayamos varios oxidantes: ión cúprico, cloruro de oro, vanadato potásico, sal mercúrica y mercuriosa. De todos ellos, es el Hg_2^{2+} el que mejores cualidades presenta; es decir, el sistema indicador Hg_2^{2+} -difeniltiocarbazona. Claro es que, como se trata de valoraciones de haluros, no se puede utilizar este sistema para disoluciones n/100 de ellos, ya que el Hg_2^{2+} indicador añadido, causa, como puede comprenderse, un error superior al admisible. Además, dentro de los límites de concentración factibles, en los que dicho error resulta despreciable, conviene, al preparar las muestras a valores, añadir el haluro al final, es decir, en el orden que se recomienda en la parte experimental de este capítulo; en estas condiciones, se compleja al ión Hg_2^{2+} con la base orgánica.

Los virajes son muy buenos aun a concentraciones diluídas. En el caso de los sulfocianuros, el cambio es más patente que en el de los cloruros y bromuros; tanto por la intensidad de los colores, como por la brusquedad del cambio. Pero, al contrario de lo que cabría esperar, según lo

que acabamos de decir, la valoración inversa de Ag^+ con SCN^- no es factible, mientras que se consiguen virajes buenos si dicha determinación se realiza con Cl^- y Br^- .

Debemos advertir que el reactivo indicador, hay que utilizarlo inmediatamente después de su preparación. Al cabo de unas ocho horas, aproximadamente, el cambio de colores no es tan perceptible; y después de unas dos horas más, incluso no hay viraje. Así pues, no debe prepararse más que la cantidad sucinta para el uso de una jornada; y aun así, es aconsejable conservarlo a la oscuridad.

Durante la valoración, y debido a que el indicador no resiste la acidez y su solubilidad en agua es muy limitada, muestra tendencia a adherirse a las paredes del vaso, por lo que es conveniente frotarlas con la goma de la varilla, a fin de que vuelva al medio. Si no, quedaría la disolución sin suficiente indicador, y, además, la superficie del vaso adquiriría tonalidades que harían penosa la percepción del cambio en el medio.

Como ya hemos dicho, este sistema indicador no tolera acidez. En algunos casos se ha efectuado una neutralización previa con acetato sódico (disolución al 40 %). La neutralización con carbonato amónico, o no condujo posteriormente a virajes, o los dió peor que con acetato sódico.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de AgNO_3 n/10.—Ya indicada su preparación anteriormente.

Disolución de KCl n/10.—Como en las anteriores.

Disolución de KBr n/10.—Como en las anteriores.

Disolución de KCNS n/10.—Como en las anteriores.

Disolución de difeniltiocarbazida al 0,1 %.—Se prepara disolviendo en alcohol de 95° un gramo del reactivo, y completando el volumen hasta 100 mls.

Disolución de nitrato mercurioso al 1 %.—Se disuelve 1 gr de nitrato mercurioso en agua y se diluye hasta completar 100 mls. Se pone un poco de mercurioso libre para evitar la oxidación a sal mercuríca.

Valoración de Cl^-

Se prepara la muestra colocando un volumen de agua igual al de la muestra en un vaso. Se añaden 12 gotas de difeniltiocarbazida al 0,1 % y 2 gotas de nitrato mercurioso al 1 %. Se agita durante algún tiempo (aproximadamente 30 segundos), para que la reacción entre la base y el mercurio se efectúe hasta el grado máximo posible, añadiendo a continuación la disolución de cloruro n/10. Comenzada la valoración, la disolución, violeta ya antes de añadir el cloruro, toma un aspecto blanco lechoso turbio en contacto con la plata, presentándose el precipitado con color rosa. El viraje se ve ya en el conjunto por



el cambio de rosa pálido a violeta, color que está en el precipitado. El líquido queda, a causa de la coagulación completa del precipitado, transparente e incoloro. En las muestras de 20 y 25 mls es algo difícil reconocer el viraje; se debe considerar la valoración terminada cuando el precipitado no se haga más violeta al añadir 1 gota de Ag^+ . Como se ve en la tabla, la acidez máxima resistida corresponde a una normalidad 0,05, y con cualquier acidez hemos tenido que añadir acetato sódico, al 40 %, gota a gota, hasta la aparición del color violeta. El cloruro siempre se añade en último lugar en la preparación de la mezcla a valorar. El viraje no resulta visible si en vez de neutralizar con acetato sódico se neutraliza con carbonato amónico.

Valoración de Br^-

Como en los cloruros n/10, hay que preparar con agua el reactivo constituido por 12 gotas de difeniltiocarbazida al 0,1 % y 2 de nitrato mercurioso al 1 %. Se agita y entonces, se añade la disolución de bromuro n/10. El líquido tiene un color violeta intenso que al proceder a la valoración cambia a blanco lechoso con tinte violáceo, que pasa después a blanco rosado y más tarde se hace rosa. En el p. e. coagula el precipitado pasando a violeta, y el líquido queda transparente de color violáceo. Como se ve, también puede apreciarse el viraje en el conjunto agitado, ya que el color violeta final está tanto en el líquido como en el precipitado. Cuando se añade nítrico, hay que neutralizar con acetato sódico al 40 % hasta que reaparezca el color violeta, y entonces se añade el bromuro. Aun con estas precauciones no resiste una acidez superior a la correspondiente a 0,1 n, ya que el color rosa pálido inicial permanece sin variar. También aquí, va mejor la neutralización con acetato sódico, ya que con carbonato amónico no se presenta viraje.

Valoración de SCN^-

Para la preparación de la muestra, vale lo dicho anteriormente en los cloruros y bromuros: se prepara el reactivo indicador con 12 gotas de difeniltiocarbazida al 0,1 % y 2 gotas de nitrato mercurioso al 1 %, en agua, y se agita un poco antes de añadir el sulfocianuro n/10, cambiando el color violeta a rojizo por esta adición, y en la valoración con Ag^+ queda violáceo lechoso, pasando después a rosa; este color se aclara poco a poco hasta que queda el líquido blanco lechoso con un ligero tinte rosa. 1-2 mls antes del p. e. se ve una estela violeta, y el viraje se produce cambiando a violeta el conjunto, siendo el precipitado el portador de dicho color; el líquido después de la coagulación completa del precipitado, queda incoloro y transparente. Este viraje se ve mejor que con cloruros y bromuros. También en los sulfocianuros hay poca resistencia a la acidez, límite máximo: 0,1 n, y aun así es preciso también neutralizar con acetato sódico al 40 %, adicionándolo gota a gota hasta que aparezca el color violeta; después se añade la disolución del sulfocianuro.

Valoración de Ag^+

No es necesario aquí añadir la solución a valorar después de preparar el reactivo indicador, ya que no existe posibilidad de que precipite el mercurio. Se preparan, pues, las muestras diluyéndolas con su volumen de agua, se añaden

den 12 gotas de difeniltiocarbazida al 0,1 % y 2 gotas de nitrato mercurioso al 1 %. Se procede entonces a la valoración con cloruro o bromuro. El líquido violeta pasa a blanco lechoso violáceo, y al coagular el precipitado, está éste violeta intenso, por lo que el conjunto precipitado-líquido, agitado, sigue violeta, viéndose este color con más facilidad cuanto mayor sea la cantidad de precipitado formado durante la volumetría. En el p. e. vira el precipitado, que coagula completamente, a rosa, color perfectamente perceptible en el conjunto, ya que el líquido queda incoloro transparente. Estas volumetrías inversas no resisten acidez ninguna.

TABLA N.º 19

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de	Dis. de	Cl ⁻		Error aprox. %
	Dis. de dife- nitiocarba- zida al 0,1% gotas	Dis. de ni- trato mercuri- oso al 1% gotas		KCl 0,1N F=1,0126 mls.	AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls	puesto grs.	hallado grs.	
1	12	2	0	5	4,45	0,0179	0,0177	-1,1
2	12	2	0	10	8,95	0,0359	0,0356	-0,8
3	12	2	0	15	13,45	0,0539	0,0534	-0,9
4	15	2	0	20	17,95	0,0718	0,0712	-0,8
5	15	2	0	25	22,45	0,0898	0,0890	-0,8
6	12	2	0,5	10	8,95	0,0359	0,0356	-0,8

TABLA N.º 20

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de	Dis. de	Br ⁻		Error aprox. %
	Dis. de dife- nitiocarba- zida al 0,1% gotas	Dis. de ni- trato mercuri- oso al 1% gotas		KBr 0,1N F=1,0003 mls.	AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	puesto grs.	hallado grs.	
1	8	2	0	5	4,475	0,0340	0,0340	0,0
2	12	2	0	10	8,9	0,0799	0,0795	-0,5
3	15	2	0	15	13,35	0,1199	0,1193	-0,5
4	20	3	0	20	17,9	0,1599	0,1599	0,0
5	25	5	0	25	22,45	0,1999	0,2005	+0,3
6	12	2	0,5	10	9,0	0,0799	0,0803	+0,5
7	12	2	1	10	9,0	0,0799	0,0803	+0,5



TABLA N.º 21

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KCNS 0,1N F=0,9965 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	SCN ⁻		Error aprox. %
	Dis. de dife- nitiocarpa- zida al 0,1 % gotas	Dis. de ni- trato mercurio al 1 % gotas				puesto grs.	hallado grs.	
1	8	2	0	5	4,475	0,0289	0,0290	+0,3
2	12	2	0	10	8,95	0,0579	0,0581	+0,5
3	12	2	0	15	13,45	0,0868	0,0873	+0,5
4	14	3	0	20	17,925	0,1157	0,1452	+0,5
5	14	3	0	25	22,375	0,1447	0,1452	+0,3
6	12	2	0,5	10	8,95	0,0579	0,0581	+0,5
7	12	2	1	10	8,95	0,0579	0,0581	+0,5

TABLA N.º 22

Exp. n.º	Indicador		Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1179 mls.	Dis. de KCl 0,1N F=1,0126 mls.	Ag ⁺		Error aprox. %
	Dis. de dife- nitiocarpa- zida al 0,1 % gotas	Dis. de nitra- to mercurio al 1 % gotas			puesta grs.	hallada grs.	
1	8	2	5	5,525	0,0603	0,0604	+0,1
2	12	2	10	11,0	0,1205	0,1202	-0,2
3	12	2	15	16,45	0,1809	0,1797	-0,4
4	14	2	20	22,05	0,2412	0,2409	-0,1



TABLA N.º 23

Exp. n.º	Indicador		Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	Dis. de KBr 0,1N F=1,0003 mls.	Ag ⁺		Error aprox. %
	Dis. de dife- nitiocarba- zida al 0,1% gotas	Dis. de nitra- trato mercurio- so al 0,1 %			puesta grs.	hallada grs.	
1	8	2	5	5,55	0,0603	0,0599	-0,6
2	12	2	10	11,125	0,1205	0,1201	-0,3
3	12	2	15	16,7	0,1809	0,1802	-0,3
4	12	2	20	22,25	0,2412	0,2401	-0,7

VIII

EL SISTEMA Ce^{4+} -ERIOGLAUCINA EN LAS ARGENTOMETRÍAS
DE Br^- Y I^- Y EN LA DE Ag^+ CON Br^-

La erioglaucina constituye un indicador de adsorción del tipo clásico y no puede incluirse entre los de oxi-adsorción, ya que los colores observados en las volumetrías con éste en presencia de sal cérica o sin su intervención, han sido los mismos. Ahora bien, hemos podido comprobar que, operando con aquél junto a sal cérica, se exalta mucho la intensidad de los colores y, por consiguiente, se facilita la apreciación del viraje. Por ésto, aunque quizás impropriamente, hemos conservado la denominación de *sistema Ce^{4+} -erioglaucina*.

Además de lo dicho, el hecho fundamental que nos hace suponer que no se efectúa una oxi-adsorción, es que pueden hacerse las volumetrías en diferentes condiciones de luz, sin que por ello cambien los resultados; siendo así que en las volumetrías de oxi-adsorción típicas, como se ha dicho, tiene la activación fotoquímica una influencia marcadísima, que varía según la naturaleza específica del sistema indicador y la de la red del haluro argéntico.

Es notable la excelente resistencia a la acidez que ofrece el sistema Ce^{4+} -erioglaucina en la volumetría de bromuros, hasta tal punto que podríamos considerarla como ilimitada. En efecto, aun con una acidez nítrica de una concentración de un 71 %, tiene lugar un viraje claro e inequívoco. Claro que tal concentración de ácido nítrico implica un medio tan fuertemente oxidante que una parte del bromo se desprende en esas condiciones, como hemos podido observar, primero por el olor, y después por el adelanto consiguiente del viraje. Es evidente que tales circunstancias forzadas y artificiosas no se presentan en la práctica analítica usual, al determinar tales sustancias; así pues, no es exagerado mani-

festar que este indicador cumple con todos los casos prácticos, en lo que respecta al carácter ácido-resistente.

Circunstancias similares se presentan cuando se valoran ioduros en lugar de bromuros, aunque según hemos comprobado, la resistencia a la acidez resulta mucho menor.

Respecto a los cloruros, no es aplicable el sistema indicador que nos ocupa.

En cuanto a las valoraciones inversas de Ag^+ con haluros, solamente son realizables con bromuros; aunque también muestran escasa resistencia a la acidez.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

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

Disolución de KBr n/10.—Como se ha dicho anteriormente.

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

Disolución de erioglaucina al 0,1 %.—Se disuelven 0,1 grs de dicha sustancia en agua, y se completa a un volumen de 100 mls.

Disolución de sulfato cérico amónico al 1 %.—Como se ha dicho anteriormente.

Disolución de KMnO_4 al 4 %.—Como se ha dicho anteriormente.

PROCEDIMIENTO

Valoración de Br^-

A la muestra de bromuro n/10, diluida con agua, se añade el ácido nítrico, 10 gotas de erioglaucina al 0,1 % y 4 gotas de sulfato cérico amónico. La disolución está verde y al proceder a la valoración, se enturbia por la adición de Ag^+ y el color queda más pálido. El viraje se produce cambiando el conjunto a azul intenso, coagulando el precipitado por completo y pasando de verde a azul. El líquido, amarillo antes del p. e., queda transparente e incoloro.

Conforme aumenta la acidez, el color, azul después del viraje, va aproximándose cada vez más a verde, hasta llegar a ser completamente verde cuando se utiliza ácido nítrico concentrado. Aunque el cambio en el p. e. ya no es de verde a azul, se percibe, sin embargo, perfectamente el viraje, ya que el conjunto está amarillo verdoso claro, turbio antes del p. e., y con una gota coagula todo el precipitado, quedando éste de un color amarillo verdoso claro, pero el líquido está verde esmeralda fuerte. La muestra preparada con 25 mls de HNO_3 concentrado olía fuertemente a bromo, lo mismo otra que se preparó sin diluir el bromuro con agua. Ambas muestras tuvieron, como se comprende inmediatamente, un adelanto en el viraje, especialmente la que no se diluye con agua. Pero el viraje fué claro y bien visible en cuanto a brusquedad y cambio de color se refiere. Sin sulfato cérico amónico al 1 %, *los virajes son los mismos, pero los colores son más claros* y la coagulación del precipitado en

el p. e. no es tan completa, por lo qué nó se ve tan bien el viraje. Vira en el p. e. a una acidez de 11,4 n en HNO_3 .

A los bromuros n/100 sólo se les añade el ácido nítrico, 5 gotas de erioglauцина al 0,1 % y 2 de sulfato cérico amónico al 1 %. Los cambios son los indicados para las disoluciones n/10, pero resiste mucho menos la acidez ya que con 5 mls de HNO_3 2N cambia paulatinamente de color, correspondiendo esta cantidad a una acidez de 0,6 n.

Valoración de I^-

La muestra de ioduro n/10 se coloca en un vaso y se diluye con agua; se añade el ácido nítrico, 6 gotas de erioglauцина al 0,1 % y 4 de sulfato cérico amónico al 1 %. La disolución, verde, se lleva a la valoración, tomando entonces un color amarillento claro y se enturbia. Se ve una estela azul durante la volumetría, y 4 gotas antes del p. e. se efectúa un cambio de amarillo verdoso a azul, pero éste no corresponde al viraje final, el cual es de azul, a gris plomo, acompañado de una coagulación completa del precipitado, dejando el líquido transparente. La resistencia a la acidez es aceptable, 2,8 n en HNO_3 , aunque no llega a la obtenida en el caso de bromuros.

No puede aplicarse este indicador para ioduros n/100 por no presentar la brusquedad necesaria para observar un viraje admisible.

Valoración de Ag^+

Sólo pueden valorarse muestras n/10, ya que no se percibe cambio de color en las n/100. Después de la dilución con agua y de la adición del ácido nítrico, de 10 gotas de erioglauцина al 0,1 %, y de 4 de sulfato cérico amónico al 1 %, se valora con Br^- . El color verde inicial persiste durante la volumetría y en el p. e. cambia a verde claro. El precipitado azul pasa a verde y el conjunto, de azul verdoso a verde. Como el color azul cambia a verde con acidez creciente, no se puede aplicar esta volumetría a muestras de acidez superior a 1,15 n, ya que el cambio de verde claro a verde oscuro es impreciso y no se ve bien.

TABLA N.º 24

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KBr 0,1N F=0,9281 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	Br ⁻		Error aprox. %
	Dis. de erio- glaucina al 1% gotas	Dis. de sul- fato cérico amónico 1% gotas				puesto grs.	hallado grs.	
1	10	4	1	5	4,2	0,0370	0,0375	+1,3
2	10	4	1	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
3	10	4	1	15	12,45	0,1110	0,1112	+0,1
4	10	4	1	20	16,7	0,1480	0,1491	+0,7
5	10	4	1	25	20,8	0,1850	0,1858	+0,4
6	10	4	2	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
7	10	4	3	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
8	10	4	4	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
9	10	4	5	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
HNO ₃ conc.								
10	10	4	1	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
11	10	4	2	10	8,3	0,0741	0,0741	0,0
12	10	4	3	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
13	10	4	4	10	8,3	0,0741	0,0741	0,0
14	10	4	5	10	8,3	0,0741	0,0741	0,0
15	10	4	6	10	8,3	0,0741	0,0741	0,0
16	10	4	7	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
17	10	4	8	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
18	10	4	10	10	8,325	0,0741	0,0743	+0,2
19	10	4	15	10	8,35	0,0741	0,0745	+0,5
20	10	4	20	10	8,3	0,0741	0,0741	0,0
21	10	4	25	10	8,05	0,0741	0,0719	-1,9

TABLA N.º 25

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KBr 0'01N F=0,9763 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	Br ⁻		Error aprox. %
	Dis. de eritrioglauci- na al 0,1 gotas	Dis. de sul- fato cérico amónico gotas				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	5	2	0,5	10	0,875	0,0780	0,0782	+0,2
2	5	2	1	10	0,870	0,0780	0,0777	-0,3
3	5	2	2	10	0,8725	0,0780	0,0779	-0,1
4	5	2	3	10	0,870	0,0780	0,0777	-0,3
5	5	2	4	10	0,870	0,0780	0,0777	-0,3
6	2	1	0,5	5	0,435	0,0390	0,0389	-0,2
7	8	2	1	15	1,3	0,1170	0,1161	-0,7
8	10	2	1	20	1,75	0,1560	0,1563	+0,1
9	10	2	1	25	1,18	0,1950	0,1947	-0,1



TABLA N.º 26

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de	Dis. de	I ⁻		Error aprox. %	
	Dis. de eritroglauci- na al 0,1 % gotas	Dis. de sul- fato cérico amónico 1 % gotas		KI 0,1 N F=1,0068 mls.	AgNO ₃ 0,1 N F=1,1179 mls.	puesto grs.	hallado grs.		
1	6	4	1	5	4,5	0,0639	0,0638	- 0,1	
2	6	4	1	10	9,05	0,1278	0,1284	+ 0,4	
3	6	4	1	15	13,5	0,1917	0,1925	+ 0,4	
4	6	4	1	20	17,9	0,2556	0,2539	- 0,6	
5	6	4	1	25	22,5	0,3195	0,3192	- 0,09	
6	6	4	2	10	9,05	0,1278	0,1284	+ 0,4	
7	6	4	3	10	9,0	0,1278	0,1277	- 0,08	
8	6	4	4	10	9,0	0,1278	0,1277	- 0,08	
9	6	4	5	10	9,0	0,1278	0,1277	- 0,08	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
10	6	4	1	10	8,95	0,1278	0,1270	- 0,6	
11	6	4	2	10	8,95	0,1278	0,1270	- 0,6	
12	6	4	3	10	8,95	0,1278	0,1270	- 0,6	
13	6	4	4	10	8,95	0,1278	0,1270	- 0,6	
14	6	4	5	10	8,95	0,1278	0,1270	- 0,6	
15	6	4	7	10	8,7	0,1278	0,1234	- 3,4	
16	6	4	10	10	8,6	0,1278	0,1220	- 4,5	

TABLA N.º 27

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	Dis. de KBr 0,1N F=1,0003 mls.	Ag ⁺		Error aprox. %	
	Dis. de eriolglauci- na al 0,1 % gotas	Dis. de sul- fato cérico amónico 1% gotas				puesta grs.	hallada grs.		
1	10	4	1	5	5,55	0,0603	0,0599	-0,6	
2	10	4	1	10	11,1	0,1205	0,1198	-0,5	
3	10	4	1	15	16,65	0,1809	0,1797	-0,6	
4	10	4	1	20	22,25	0,2412	0,2401	-0,4	
5	10	4	2	10	11,1	0,1205	0,1198	-0,5	
6	10	4	3	10	11,1	0,1205	0,1198	-0,5	
7	10	4	4	10	11,125	0,1205	0,1201	-0,3	
8	10	4	5	10	11,1	0,1205	0,1198	-0,5	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
9	10	4	1	10	11,15	0,1205	0,1203	-0,2	
10	10	4	2	10	11,1	0,1205	0,1198	-0,5	
11	10	4	3	10	11,0	0,1205	0,1187	-1,4	



IX

EL SISTEMA Ce^{4+} -LISAMINA (ERIO VERDE) EN LAS ARGENTOMETRÍAS DE I^- Y SCN^-

Por los mismos motivos indicados antes para la erioglaucina, creemos que este sistema tampoco puede clasificarse entre los de oxi-adsorción, sino clásicos de adsorción según un mecanismo de viraje del tipo ácido-base.

También por un motivo semejante de exaltación del viraje en presencia de Ce^{4+} , justificamos el título de *sistema Ce^{4+} -lisamina*.

Sólo nos ha sido posible emplearlo en las volumetrías de I^- y de SCN^- con Ag^+ . Para los otros haluros y en todas las argentometrías inversas, no ha dado resultados, ya que los cambios de color, aunque se efectúan, lo hacen gradualmente.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de $AgNO_3$ n/10.—Como en las anteriores.

Disolución de KI n/10.—Como en las anteriores.

Disolución de $KCNS$ n/10.—Indicada ya su preparación anteriormente.

Disolución de lisamina (erioverde) al 0,1 %.—Se disuelve 0,1 gr de lisamina en agua y se completa el volumen hasta 100 mls.

Disolución de sulfato cérico amónico al 1 %.—Como se ha indicado anteriormente.

PROCEDIMIENTO

Valoración de I^-

Se diluye la muestra de ioduro n/10 y se le añade el ácido nítrico, 12 gotas de lisamina al 0,1 %, y 4 gotas de sulfato cérico amónico al 1 %. La disolución está verde esmeralda. Se procede a la valoración con Ag^+ , pasando el

líquido a amarillo crema claro y coagulando un precipitado verde. El viraje se efectúa cambiando el precipitado de verde a amarillo verdoso, coagulando por completo y dejando un líquido transparente verdoso. Con una acidez de 0,6 n el cambio de colores ya es paulatino, ya que los colores se hacen más claros con mayor cantidad de HNO_3 .

Las muestras n/100 no se diluyen y se añade el ácido, 6 gotas de lisamina al 0,1 % y 2 de sulfato cérico amónico al 1 %. Los colores hasta el p. e. son los indicados anteriormente, debiendo considerarse que el precipitado, a causa de estar sólo en pequeña cantidad, no coagula, por lo que sólo se puede ver el viraje por el cambio de color del conjunto. El color verdoso pasa con una gota a azul. La acidez que resiste es de 0,2 n en HNO_3 .

Valoración de CSN-

Se coloca la muestra de sulfocianuro n/10 en un vaso y se diluye con su volumen de agua. Se añade entonces el ácido nítrico, 12 gotas de lisamina al 0,1 % y 4 gotas de sulfato cérico amónico al 1 %. El líquido verde se lleva a la valoración con Ag^+ , aclarándose el color a blanco verdoso, tanto del líquido (que está turbio), como del precipitado que coagula. En el p. e. queda el líquido incoloro transparente por coagulación completa del precipitado, pasando éste de verdoso a azul. Al aumentar la acidez, este color azul va quedando cada vez más verdoso, por lo que, con una acidez nítrica de normalidad 0,6, el cambio dentro de la gama de los diferentes verdes, es más difícil de apreciar, puesto que no se puede determinar un punto en el que haya un cambio marcado.

Las disoluciones n/100 no se diluyen y se les añade, además del ácido nítrico 5 gotas de lisamina al 0,1 % y 2 de sulfato cérico amónico al 1 %. Los cambios de color son iguales que en las disoluciones n/10. Como era de prever, la resistencia a la acidez es inferior a la que presentan las n/10, siendo en este caso la acidez máxima admisible, la correspondiente a la normalidad 0,2 en HNO_3 .

TABLA N.º 28

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,1 N F=1,0068 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	I ⁻		Error aprox %
	Dis. de lisamina al 0,1 % gotas	Dis. de sulfa- to cérico amónico 1% gotas				puesto grs.	hallado grs.	
1	6	2	0,5	5	4,475	0,0639	0,0645	+0,9
2	12	4	1	10	8,975	0,1278	0,1273	-0,3
3	15	4	1	15	13,45	0,1917	0,1909	-0,4
4	18	4	1	20	17,95	0,2556	0,2547	-0,3
5	25	4	1	25	22,55	0,3195	0,3199	+0,1
6	12	4	2	10	9,0	0,1278	0,1277	-0,07
7	12	4	4	10	8,975	0,1278	0,1273	-0,3
8	15	4	6	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6

TABLA N.º 29

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,01 N F=1,0068 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1179 mls.	I ⁻		Error aprox. %
	Dis. de lisamina al 0,1 % gotas	Dis. de sulfa- to cérico amónico 1% gotas				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	4	2	0,5	5	0,45	0,0639	0,0638	-0,1
2	6	2	0,5	10	0,9	0,1278	0,1277	-0,07
3	7	2	1	15	1,34	0,1917	0,1902	-0,7
4	8	2	1	20	1,795	0,2556	0,2547	-0,3
5	10	2	1	25	2,25	0,3195	0,3192	-0,09
6	6	2	1	10	0,895	0,1270	0,1270	-0,6
7	6	2	1,5	10	0,890	0,1278	0,1263	-1,1
8	6	2	2	10	0,86	0,1278	0,1220	-4,5

TABLA N.º 30

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KSCN 0,1N F=0,9965 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	SCN ⁻		Error aprox. %
	Dis. de lisamina al 0,1 % gotas	Dis. de sulfa- to cérico amónico 1% gotas				puesto grs.	hallado grs.	
1	6	4	1	5	4,45	0,0289	0,0289	0,0
2	12	4	1	10	8,925	0,0579	0,0579	0,0
3	15	4	1	15	13,4	0,0868	0,0870	+0,2
4	18	4	1	20	17,95	0,1157	0,1165	+0,6
5	18	4	1	25	22,3	0,1447	0,1448	+0,06
6	12	4	2	10	8,9	0,0579	0,0578	-0,1
7	12	4	4	10	8,925	0,0579	0,0579	0,0
8	12	4	6	10	8,9	0,0579	0,0578	-0,1

TABLA N.º 31

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KCNS 0,01N F=0,9965 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	Br ⁻		Error aprox. %
	Dis. de lisamina al 0,1 % gotas	Dis. de sulfa- to cérico amónico 1% mls.				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	5	2	0,5	5	0,45	0,0289	0,0292	+1,0
2	10	2	0,5	10	0,895	0,0579	0,0581	+0,5
3	10	2	1	15	1,335	0,0868	0,0867	-0,1
4	12	2	1	20	1,775	0,1157	0,1151	-0,4
5	15	2	1	25	2,22	0,1447	0,1441	-0,4
6	5	2	1	10	0,89	0,0579	0,0578	-0,1
7	7	2	1,5	10	0,865	0,0579	0,0562	-2,9



X

LOS SISTEMAS MnO_4^- -SETOPALINA Y Ce^{4+} -SETOPALINA PARA LAS VALORACIONES DE I^- Y SCN^-

Cuando del sistema indicador forma parte el sulfato cérico-amónico, parece deducirse de los virajes que después detallamos, que el mecanismo de la indicación es más bien del tipo ácido-base. En los casos en que se emplea el permanganato potásico, tiene lugar indudablemente, una oxidación final del colorante, si nos atenemos al color rojo originado una vez realizada la precipitación; sin embargo, no es posible hablar de oxi-adsorción, ya que el precipitado no toma en ningún momento tonalidades que así lo justifiquen. Y, además, no ha sido posible comprobar influencia fotoquímica en los virajes. Estos responden al conocido mecanismo explicado clásicamente por Fajans de la expulsión de un colorante de tipo básico por un exceso final de iones Ag^+ .

El sistema MnO_4^- -setopalina nos ha permitido la valoración de I^- con Ag^+ hasta concentraciones $n/100$ y con acidez nítrica de un 9 %.

El sistema Ce^{4+} -setopalina, lo hemos aplicado a la determinación de SCN^- con Ag^+ , llegándose hasta un orden $n/100$ en el haluro; y con acidez nítrica de hasta un 13%.

Las volumetrías inversas de Ag^+ con I^- y SCN^- , no fueron factibles con los sistemas indicadores antes citados, por efectuarse un cambio paulatino que imposibilita una percepción adecuada de los virajes.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de AgNO_3 $n/10$.—Se prepara y valora como en los casos anteriores.

Disolución de KI $n/10$.—Para su preparación y la de la $n/100$ se procede como en los casos anteriores.

Disolución de KCNS n/10.—Id., íd., íd.

Disolución de setopalina al 0,1 %.—Se disuelven 0,1 grs de dicha sustancia en agua hasta completar un volumen de 100 mls.

Disolución de $KMnO_4$ al 4 %.—Preparada disolviendo 4 grs de $KMnO_4$ en agua y completando el volumen hasta 100 mls.

Disolución de sulfato cérico amónico al 1 %.—Se disuelve 1 gr de la sal en agua y se completa el volumen a 100 mls.

Valoración de I⁻

Las muestras, diluídas con un volumen igual al suyo de agua, se llevan a la valoración después de añadirles el ácido nítrico, 15 gotas de solución de setopalina al 0,1 % y 2 gotas de la de permanganato al 4 %. El líquido queda amarillo que con la adición de Ag^+ se aclara de tono a la vez que pierde transparencia la disolución, pasando poco a poco a marrón y el precipitado cuando se forma presenta color amarillo. Al acercarse al punto de equivalencia aparece una estela de color rojo violeta. El viraje se produce cambiando con una gota el líquido a rosa amarillento y el precipitado a color, en tono oscuro, crema rosado. El cambio también es visible en el conjunto agitado, precipitado-líquido. Al aumentar la acidez, el color amarillo del precipitado es más claro antes del p. e., y pasa en el viraje a un color más oscuro tirando a ocre-pardo. Resiste una acidez de 2,3 n.

Las muestras n/100 no se diluyen, se preparan añadiéndoles el ácido nítrico, 6 gotas de la disolución de setopalina al 0,1 % y media gota de permanganato potásico al 4 %. El líquido queda verde amarillento y se enturbia; un poco antes del p. e. pasa el precipitado a color verde intenso que puede tener un tinte violáceo. Con una gota cambia entonces bruscamente a rojo violáceo quedando el líquido de color anaranjado. Resiste una acidez correspondiente a una normalidad de 0,4 n.

Valoración de CNS⁻

La muestra de sulfocianuro n/10 se diluye con agua y se añaden: ácido nítrico, 15 gotas de la disolución de setopalina al 0,1 % y 4 gotas de la de sulfato cérico amónico al 1 %. El líquido queda amarillo y se enturbia al empezar la volumetría. Más tarde se va aclarando el color, pasando al mismo tiempo a verdoso. Cuando coagula el precipitado, se ve amarillo intenso y el líquido está verdoso. El viraje se produce por un intercambio de coloración, es decir: el precipitado pasa de amarillo a verde y el líquido de verdoso a amarillento. Se puede apreciar el viraje en el conjunto. Con 1 ml de HNO_3 concentrado, el precipitado es de color amarillo más claro y después del viraje tiene un color verde, más claro también. Esta transición en colores claros, hace más difícil la apreciación del viraje, hasta que con una acidez nítrica correspondiente a la normalidad de 1,7, no se ve cambio alguno de color.

Las soluciones n/100 se tratan como las demás de esta concentración: no se diluyen, se añade el ácido nítrico y después, 10 gotas de setopalina al 0,1 % y 2 de sulfato cérico amónico al 1 %. Los colores son los mismos que en la disolución n/10, pero la resistencia a la acidez es, como se puede predecir, mucho menor; a una normalidad de 0,2 de acidez nítrica, ya no se ve el viraje.



TABLA N.º 32

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,1N F=1,0068 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	I ⁻		Error aprox. %	
	Dis. de setopalina al 0,1 % gotas	Dis. de KMnO ₄ al 1 % gotas				puesto grs.	hallado grs.		
1	7	1	1	5	4,5	0,0639	0,0638	-0,1	
2	15	2	1	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
3	20	2	2	15	13,475	0,1917	0,1912	-0,2	
4	25	2	1	20	17,95	0,2556	0,2547	-0,3	
5	25	2	1	25	22,45	0,3195	0,3185	-0,3	
6	15	2	2	10	8,975	0,1278	0,1273	-0,3	
7	15	2	3	10	8,975	0,1278	0,1273	-0,3	
8	15	2	4	10	9,025	0,1278	0,1280	+0,1	
9	15	2	5	10	8,975	0,1278	0,1273	-0,3	
			HNO ₃ conc.						
10	15	2	1	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
11	15	2	2	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
12	15	2	3	10	8,9	0,1278	0,1263	-1,1	
13	15	2	4	10	8,45	0,1278	0,1199	-6,1	

TABLA N.º 33

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,1 N F=1,0068 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	I ⁻		Error aprox. %
	Dis. de setopalina al 0,1 % gotas	Dis. de KMnO ₄ al 4 % gotas				puesto x 10 grs.	hallado x 10 grs.	
1	4	1/2	0,5	5	0,445	0,0639	0,0631	-1,2
2	6	1/2	0,5	10	0,90	0,1278	0,1277	-0,07
3	8	1/2	1	15	1,35	0,1917	0,1915	-0,1
4	10	1/2	1	20	1,79	0,2556	0,2540	-0,6
5	10	1/2	1	25	2,245	0,3195	0,3185	-0,3
6	6	1/2	1	10	0,905	0,1278	0,1284	+0,4
7	6	1/2	1,5	10	0,8975	0,1278	0,1273	-0,3
8	6	1/2	2	10	0,89	0,1278	0,1263	-1,1
9	6	1/2	3	10	0,875	0,1278	0,1241	-2,9

TABLA N.º 34

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KCNS 0,1N F=0,9965 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1179 mls.	SCN ⁻		Error aprox. %	
	Dis. de setopalina al 0,1 % gotas	Dis. de sulfa- to cérico amónico 1% mls.				puesto grs.	hallado grs.		
1	8	2	0,5	5	4,45	0,0288	0,0289	+0,2	
2	15	4	1	10	8,9	0,0577	0,0577	0,0	
3	15	4	1	15	13,4	0,0865	0,0869	+0,4	
4	15	4	1	20	17,925	0,1153	0,1163	+0,8	
5	15	4	1	25	22,25	0,1442	0,1444	+0,1	
6	15	4	2	10	8,9	0,0577	0,0577	0,0	
7	15	4	3	10	8,925	0,0577	0,0579	+0,3	
8	15	4	4	10	8,925	0,0577	0,0579	+0,3	
9	15	4	5	10	8,9	0,0577	0,0577	0,0	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
10	15	4	1	10	8,925	0,0577	0,0579	+0,3	
11	15	4	2	10	8,875	0,0577	0,0576	-0,1	
12	15	4	3	10	8,9	0,0577	0,0577	0,0	

TABLA N.º 35

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KCSN 0,1 N F=0,9965 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1N F=1,1179 mls.	SCN ⁻		Error aprox. %
	Dis. de setopalina al 0,1 % gotas	Dis. de sulfa- to cérico amónico 1% gotas				puesta x 10 grs.	hallada x 10 grs.	
1	7	2	0,5	10	0,895	0,0579	0,0581	+0,3
2	10	2	1	15	1,335	0,0868	0,0867	-0,1
3	10	2	1	20	1,785	0,1157	0,1157	+0,1
4	15	2	1	25	2,25	0,1447	0,1460	+0,9
5	10	2	1	10	0,885	0,0579	0,0575	-0,6



XI

EL SISTEMA MnO^{4-} -XILENOCIANOL FF EN LA ARGENTOMETRÍA
DE I^{-} CON Ag^{+}

Las circunstancias correspondientes al sistema MnO^{4-} -xilenocianol FF, son análogas a las del sistema MnO^{4-} -setopalina. Probablemente, también aquel sistema indicador se incluirá en un tipo similar al de éste.

Se ha utilizado para I^{-} , aunque sólo hasta $n/10$ y una acidez nítrica de un 20 %. Tampoco se puede utilizar este sistema para las determinaciones de Ag^{+} con I^{-} , ya que el cambio de color se efectúa muy gradualmente.

PARTE EXPERIMENTAL

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 xilenocianol FF al 0,1 %.—Se disuelven 0,1 grs de xilenocianol en agua y se completa a un volumen de 100 mls.

Disolución de $KMnO_4$ al 4 %.—Como se ha indicado anteriormente.

PROCEDIMIENTO

Valoración de I^{-}

La muestra de ioduro $n/10$, se diluye con agua y se le añade el ácido nítrico, 2 gotas de xilenocianol al 0,1 % y 2 gotas de permanganato potásico al 4 %. Al proceder a la valoración, está el líquido beige amarillento, el precipitado amarillo naranja o beige, y el conjunto agitado marrón un poco rojizo. El viraje se efectúa con una gota, pasando el conjunto a amarillo claro, color del precipitado. La acidez máxima que resiste es 2,8 n, ya que con mayor cantidad de ácido nítrico concentrado hay un cambio paulatino de color.

TABLA N.º 36

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ 2N mls.	Dis. de KI 0,1 N F=1,0068 mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1 N F=1,1179 mls.	I ⁻		Error aprox. %	
	Dis. de xilenocianol al 0,1 % gotas	Dis. de KMnO ₄ al 4 % gotas				puesto grs.	hallado grs.		
1	2	2	1	5	4,475	0,0639	0,0635	-0,5	
2	2	2	1	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
3	2	2	1	15	13,45	0,1917	0,1904	-0,6	
4	2	2	1	20	17,95	0,2556	0,2547	-0,3	
5	2	2	1	25	22,4	0,3195	0,3174	-0,6	
6	2	2	2	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
7	2	2	3	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
8	2	2	4	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
9	2	2	5	10	8,975	0,1278	0,1273	-0,3	
			<u>HNO₃ conc.</u>						
10	2	2	1	10	8,95	0,1278	0,1270	-0,6	
11	2	2	3	10	9,0	0,1278	0,1276	-0,1	
12	2	2	5	10	9,05	0,1278	0,1284	+0,4	

CONCLUSIONES GENERALES

1.º) Se ha sintetizado la o-difenetidina, haciéndose algunas consideraciones respecto a su preparación.

2.º) Se han realizado, utilizando los sistemas vanadato-o-difenetidina y Fe^{3+} -o-difenetidina, las valoraciones de Cl^- , Br^- , I^- y SCN^- ; así mismo, con los sistemas indicados, se efectuaron las inversas de Ag^+ con Br^- y I^- .

3.º) Se presenta el estudio del sistema vanadato-naftidina para las valoraciones de I^- con Ag^+ , e inversas, y el sistema Fe^{3+} -naftidina para los I^- n/100.

4.º) Se emplea el sistema iodo-tetrabase en las volumetrías de Cl^- con Ag^+ e inversas.

5.º) Se utiliza el sistema vanadato-tetrabase para determinaciones de Br^- con Ag^+ .

6.º) Se realizan las valoraciones, con el sistema Hg_2^{2+} -difeniltiocarbazida, de Cl^- , Br^- y SCN^- , y de las inversas de Ag^+ con Cl^- y Br^- .

7.º) El sistema Ce^{4+} -eriolgucina, también estudiado, ha resultado ser muy ácido-resistente en la valoración de Br^- con Ag^+ , ya que con su empleo se sobrepasan los límites de acidez corrientes en la práctica. También se han valorado con el mismo, I^- con Ag^+ , e inversamente, Ag^+ con Br^- .

8.º) Utilizando el sistema Ce^{4+} -lisamina (erio verde), se valoran I^- y SCN^- con Ag^+ .

9.º) Se determinan I^- con Ag^+ , empleando el sistema MnO_4^- -setopalina.

10.º) Para la volumetría de SCN^- con Ag^+ , se ha ensayado el sistema Ce^{4+} -setopalina.

11.º) El sistema MnO_4^- -xilenocianol FF, es utilizado solamente para la valoración de I^- con Ag^+ .

12.º) Se hacen algunas consideraciones respecto al mecanismo de funcionamiento de los diferentes sistemas indicadores que se estudian en esta Memoria, incluyéndolos dentro del cuadro general de una clasificación única.

13.º) Se ha comenzado el estudio potenciométrico de la influencia de las radiaciones sobre el mecanismo de algunos indicadores de adsorción.

INDICE BIBLIOGRAFICO

- (1) R. BELCHER y A. J. WUTTEN.—*Journ. of Chem. Soc.* 547 (1951).
- (2) *Id.*, 548 (1951).
- (3) FAJANS y HASSEL, *Z. Elektrochem.*, **29**, 495 (1923); FAJANS y WOLFF, *Z. anorg-allgem. Chem.* **137**, 221 (1924).
- (4) KOLTHOFF, *Kolloid. Z.* **68**, 190 (1934); KOLTHOFF, *Chem. Reviews.* **16**, 87 (1935).
- (5) F. SIERRA, *La adsorción en los compuestos 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. y Q.*, **30**, 359 (1932); F. SIERRA y F. BURRIEL, *idem.*, **30**, 336 (1932); *idem.*, **31**, 129 (1935); *idem.* **32**, 87 (1934); F. BURRIEL, *idem.* **33**, 6302 (1935).
- (6) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, *Anal. Soc. 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 argentometrías de mezclas de haluros con indicadores de adsorción*. Tesis doctoral, publicado en Anales de la Universidad de Murcia, 1953. J. A. SÁNCHEZ FERNÁNDEZ, *Estudios analíticos mercurimétricos*. Tesis doctoral. Publicado en Anales Universidad de Murcia, cuarto trimestre de 1950-51; F. SIERRA y J. A. SÁNCHEZ FERNÁNDEZ, *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, **47**, 446 (1951); F. ROMOJARO, *Nuevas volumetrías con indicadores de adsorción*. Publicado en Anales de la Universidad de Murcia, 1953.
- (7) F. BURRIEL y A. GONZÁLEZ BATISTA.—Trabajos sobre el sistema ferrocianuro-bencidina en la determinación de sulfatos. Dado cuenta en la Sesión de 1 de marzo de 1948.
- (8) F. SIERRA y F. BURRIEL, *Indicadores reduct en fase heterogénea*; F. BURRIEL y F. SIERRA, *Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Q.*, **5Z**, 459 (1956).
- (9) F. ROMOJARO.—Tesis doctoral, ya citada.
- (10) F. SIERRA y F. ROMOJARO, *El sistema indicador Io_3^- -tetrabase en las argentometrías de I⁻ y de I⁻ en presencia de Cl⁻ con Ag⁺*. *Anal. Real Soc. Esp. de F. y Q.*, **49**, 127 (1953).
- (11) SCHULEK D. y SOMOGYI Z., *Z. Anal. Chem.*, **128**, 308 (1949); SCHULEK E. y PONGER E., *Anal. Chem. Acta.* **4**, 109, 213 (1950).
- (12) F. SIERRA y F. ROMOJARO, *El sistema indicador vanadato-bencidina en las determinaciones de haluros*. *Anal. Real Soc. Esp. F. y Q.*, **49**, 351 (1953); M. G. GUILLÉN, *Utilización analítica del ión ferrocianuro*. Publicado en Anales Universidad de Murcia, 1955, Tesis doctoral.
- (13) S. ARRIBAS, *Nuevas aplicaciones volumétricas del ión mercurioso*. Tesis doctoral.
- (14) *Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis*, 2.^a edición alemana, 3.^a impresión americana. Páginas 226 y 227 del artículo de FAJANS.
- (15) A. I. RABINOVICH y K. S. BAGDASSARYAN, *Trans. Kino-Photo Research. Inst. (Moscow)*. **3**, 5-B (1935).
- (16) D. H. GROGGINS, *Unit Processes in Organic Synthesis*, págs. 123-125, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc New York and London, 1947.
- (17) *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl. Bd. XV, pág. 593.
- (18) GIRAL-ROJAHN, *Productos químicos y farmacéuticos*, Editorial Atlante, S. A., México D. F., 1946, tomo II, pág. 870.
- (19) C. F. H. ALLEN y J. W. GATES JR., *Organic Synthesis*, Vol. 25, pág. 9, Werner Bachmann Editor-in-chief; John Wiley and Sons, Inc. New York.
- (20) *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4 Aufl. Bd. XIII, pág. 808.
- (21) COHEN y OESPER, *Ind. Eng. Chem. Anal.* **3** 307 (1936).
- (22) F. SIERRA y F. ROMOJARO, *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, **49**, B. 127 (1953).

