

Nuevos aspectos sobre el comportamiento de los iones hexacianoferrato (II), nitropentacianoferrato (II) y tiocianato en argentometría con indicadores de adsorción

POR EL

Dr. TOMAS PEREZ RUIZ

INTRODUCCION

El objeto de la presente Tesis Doctoral lo constituye las nuevas aportaciones teórico-prácticas conseguidas con las redes de los hexacianoferrato (II), nitropentacianoferrato (II) y tiocianato de plata. Los resultados conseguidos generalizan y apoyan, con nuevas comprobaciones, la «teoría de la neutralización» de los indicadores en fase heterogénea introducida por vez primera por el Dr. Sierra Giménez y colaboradores.

Estas investigaciones son una prolongación y complemento con la que se continúa la intensa labor que viene desarrollándose durante varios años en los Laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Murcia, sobre el funcionamiento físico-químico en los mecanismos de viraje de los indicadores de adsorción y oxiadsorción en argentometría y mercurimetría. Estudios y trabajos que se iniciaron cuando por los investigadores señalados se dió a conocer la «teoría de la neutralización» de los indicadores de fase heterogénea en el XV Congreso Internacional de Química Analítica celebrado en Lisboa en 1956 (1).

Toda esta amplia serie de investigaciones han cristalizado en numerosos trabajos científicos que dirigidos siempre por el Sr. Sierra han sido realizados por su escuela y publicados en numerosas revistas. Muchos de



los cuales citaremos en el curso de esta Memoria como precursor de la misma.

«La teoría de la neutralización», de una manera muy resumida, considera que los cambios de color de los indicadores de adsorción en argentometría y mercurimetría son motivados en la mayoría de los casos por las neutralizaciones de las formas básicas de aquellos colorantes indicadores por los «ácidos Lewis» Ag^+ o Ag^{+n} y Hg_2^{+2} , que constituyen los nodos de las redes cristalinas de las especies XAg y X_2Hg_2 que se precipitan. Desplazamientos ácido-base de los pares indicadores correspondientes que se producen por tales ácidos de manera similar a los originados por los de tipo protogénico.

Así pues la *neutralización* señalada implica la formación de enlaces coordinativos entre los iones metálicos y las formas básicas de los pares ácido-base empleados.

Esta nueva teoría que ya ha sido ampliamente estudiada y comprobada sobre las redes de los diferentes haluros de plata y mercuriosos con numerosos indicadores, era ciertamente necesario robustecerla y apoyar su efectividad aplicándola a otras superficies de características distintas a las de aquellas. Por ello nos pareció de sumo interés emprender estos estudios sobre redes más complejas tales como las de los hexacianoferrato (II), nitropentacianoferrato (II) y tiocianato de plata, que reuniendo las condiciones de ser lo suficientemente insolubles para que sirvan de substrato a tales investigaciones aportan también, por lo que respecta a las dos primeras, *la cualidad especial de tener un carácter reductor*.

En una *primera parte* de esta memoria, se efectúa un amplio estudio potenciométrico de la evolución de la acidez en el medio donde se realiza la precipitación, seguido con electrodo de vidrio, con el fin de estudiar las modificaciones del pH que puedan originarse diferencialmente en el curso de las argentometrías de los $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ y SCN^- como consecuencia de las adsorciones de los iones del agua por los diferentes complejos micelares de estas redes.

Es decir, incluye el estudio, efectuado por vez primera de las curvas acidemétricas correspondientes a la *acidez hidrolítica* en la precipitación de las especies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_4$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag}_2$ y SCNAg .

Seguidamente, se han completado las investigaciones sobre el comportamiento físico-químico de estas redes, verificando también estos estudios en presencia de diversos colorantes que adsorbidos en su superficie viran exclusivamente según un mecanismo de tipo ácido-base. Habiéndose incluido entre los pares conjugados ensayados a la p-etoxicrisoidina y al rojo neutro por ser los que conducen a resultados más completos y contundentes.

Todo ello nos ha permitido un conocimiento más íntimo de los mecanismos de viraje de los indicadores ácido-base sobre las redes argentícas de los $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ y SCN^- , así como a la consecución de nuevas e importantes aplicaciones analíticas-prácticas con los mismos. Tales son las diferentes valoraciones de los iones SCN^- y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ con Ag^+ e inversamente de ésta con aquéllos, realizadas todas ellas con numerosos indicadores ácido-básico (tolusafranina, eritrosino-B, violeta pirocatecol, murexida, etc.) que constituyen una amplia aportación experimental.

En una segunda parte de esta Memoria se incluye el estudio teórico de los procesos de oxiadsorción que tienen lugar en las volumetrías de precipitación del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ con Ag^+ y a la inversa, cuando éstas se realizan en presencia de una pequeña cantidad de un agente oxidante tal como el ferricianuro potásico, con y sin la presencia de indicadores de tipo redox.

Para tal fin se efectúa un estudio potenciométrico utilizando el electrodo de platino, para seguir la evolución del potencial redox del sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ en el curso de las hexacianoferratometrías tanto directas como inversas. Y que son también consecuencia de los procesos adsortivos que se originan sobre tales redes.

Fruto de estas investigaciones, y por consiguiente del conocimiento íntimo del proceso de la oxiadsorción sobre la red del hexacianatoferrato (II) de plata, han sido la obtención de numerosas volumetrías de tipo práctico. Entre las que podemos destacar las valoraciones de las mezclas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{I}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Br}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Cl}^-$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{SCN}^-$ con la determinación de los dos puntos de equivalencia correspondientes a ambos componentes de las mismas. Se ha empleado, entre otros, el sistema indicador $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ -o-dianisidina.

De estas valoraciones se ha realizado también su correspondiente estudio potenciométrico.

Por último una *tercera parte de esta tesis doctoral* la forman el estudio y empleo en argentometría de algunos indicadores fluorescentes que viran también según un mecanismo de tipo ácido-base. Investigaciones enfocadas con el propósito de descubrir nuevos hechos y aplicaciones que permitan generalizar la «teoría de la neutralización», ya que hasta ahora sólo se había experimentado con indicadores que tienen sus cambios de color dentro del campo visible del espectro.

La gran amplitud e importancia del tema sobre el empleo de la luz ultravioleta en estos tipos de valoraciones constituye ya de por sí una rama dentro del análisis cuantitativo. Y como es lógico, la labor que se presenta tiene exclusivamente un carácter de iniciación. Ya que el escl-

recimiento de muchos hechos que se observan implica una serie más amplia y profunda de investigaciones, que nos reservamos para más adelante. Y así nos limitamos por ahora a la presentación de las observaciones y resultados prácticos conseguidos con diferentes indicadores fluorescentes como la eosina y el rivanol, entre otros, en las argentometrías de los iones ticianato, nitropentacianoferrato (II), haluros y sus mezclas.

PARTE PRIMERA

I

EL COMPORTAMIENTO DEL ROJO NEUTRO Y DE LA p-ETOXICRISOIDINA EN LAS SUPERFICIES DE LAS REDES DEL SCNAg , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_4$, y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag}_2$, y LA TEORÍA DE LA NEUTRALIZACIÓN DE LOS INDICADORES EN FASE HETEROGENEA

Forma parte del objetivo de esta Memoria estudiar el comportamiento de los indicadores de adsorción que funcionan exclusivamente como pares ácido-base sobre las superficies de los precipitados de SCNAg , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_4$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag}_2$. E investigar con nuevas comprobaciones los hechos experimentales que permitan generalizar la «teoría de la neutralización» a estas redes cristalinas.

Procedía efectuar, en primer término, un grupo de investigaciones inherentes a los procesos adsortivos sobre aquellas redes de los iones propios del agua. Es decir, examinar las curvas correspondientes a la adsorción hidrolítica por estas especies. Lo que hemos realizado, por vez primera, según una técnica similar a la empleada en otras precipitaciones, tales como la de los haluros de plata.

Efectivamente, la evolución del pH en la fase líquida en el curso de las argentometrías es de sumo interés, ya que las modificaciones del *estado de acidez de las superficies* de las diferentes redes a lo largo del proceso de precipitación es una de las causas fundamentales del cambio de color de los indicadores ácido-base cuando son absorbidos por aquellas.

Pues estos cambios de color de los indicadores, no dependen sólo del equilibrio correspondiente a la disociación del par ácido-base que constituye el colorante y pues de su pK. Sino que al mismo tiempo son depen-

dientes de la *función de acidez de superficie* del cuerpo precipitado que varía según la naturaleza específica del mismo.

La *función de acidez* de la superficie de cualquier compuesto de plata insoluble se modifica continuamente a lo largo de su precipitación. É indirectamente en interdependencia cambia también la acidez del medio originándose un salto potenciométrico, más o menos intenso, pero siempre brusco, al pasar por el punto de equivalencia.

Era pues preciso conocer la evolución acidimétrica que experimentan las superficies de las redes correspondientes al SCNAg , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_4$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag}_2$, cuando se precipitan en medio acuoso.

Pero la apreciación directa de la acidez de una superficie escapa a nuestras posibilidades experimentales. Sin embargo, como hemos dicho, es factible seguir indirectamente su evolución mediante las modificaciones simultáneas que tienen lugar en la fase líquida. Así por lo menos podremos llegar a establecer diferencias entre las precipitaciones de las distintas especies, fundándolas en la adsorción de los H^+ y OH^- del par ácido-base del agua. Estudio primordial y fundamental si ha de darse luego una verdadera interpretación en los casos de adsorción de las formas ácida y básica de otros pares ácido-bases, tales como los de los colorantes.

La *figura 1* corresponde a las curvas potenciométricas —obtenidas siguiendo con electrodo de vidrio frente al de calomelanos saturado— de las variaciones de pH que tienen lugar en las precipitaciones con nitrato de plata N/50 de 10 ml de las disoluciones de bromuro (curva 1), tiocianato (curva 2) y hexacianoferrato (II) (curva 3) todas ellas N/50. La curva 1, que sigue la precipitación de los iones Br^- , se ha incluido a título de comparación.

La adsorción hidrolítica que tiene lugar durante las diferentes argentometrías responde según nuestras interpretaciones a los procesos siguientes. Primeramente en el transcurso de las precipitaciones directas de aquellos iones con Ag^+ , se produce la adsorción de los H^+ del agua por los complejos micelares $(\text{XAg})_n$, X^- (representando por X^- a los iones SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, etc.) que se van produciendo mientras quedan X^- en exceso. Esto determina que queden OH^- libres en el medio. Una vez que se sobrepasa el punto de equivalencia tiene lugar la fijación de los iones Ag^+ , que son los que ahora quedan en exceso, sobre las superficies de las redes formándose los complejos $(\text{XAg})_n$, Ag^+ , con la consiguiente expulsión protónica al medio provocada por repulsión coulombica. Con lo que descendiendo el pH de la fase líquida, cuya caída es señalada por el electrodo de vidrio.

En las variaciones de acidez que se obtienen en estas argentometrías —representadas por las curvas de la *figura 1*—, a los efectos propios de adsorción hidrolítica, que acabamos de exponer, se une otro proceso se-

cundario y distinto pero que incluso llega a contrarrestar al principal. Tal proceso que tiene lugar en la fase líquida es motivado por las diferencias fortuitas del pH de origen de las disoluciones empleadas. Así por ejemplo, mientras que la disolución de ferrocianuro sódico tiene un pH del orden de 6,5, el correspondiente a la disolución de nitrato de plata de la concentración indicada es de 5,6. Siendo menores las diferencias entre los de las del SCNK y BrK en comparación con el del NO_3Ag .

Por la causa últimamente señalada las curvas 1, 2 y 3 de la citada figura que corresponden a las argentometrías de Br^- , SCN^- y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ respectivamente, muestran en su primer tramo no una elevación del pH como sería de esperar, según el proceso de la adsorción hidrolítica, sino una disminución del mismo. Esta disminución es muy acusada en la curva 3, correspondiente a la precipitación de los $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con Ag^+ , precisamente porque en este caso existe, según se ha dicho, mayor diferencias entre el pH de ambas disoluciones aisladamente consideradas. Con lo que la adición sucesiva del reactivo NO_3Ag origina una curva de neutralización de los $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ que no permite observar la correspondiente a la adsorción hidrolítica.

Sin embargo la fijación de los iones H^+ y OH^- por los complejos micelares correspondientes de estas redes queda perfectamente demostrado, como puede observarse, en el segundo tramo de las gráficas. Es decir, en el tramo vertical de las mismas ya que claramente manifiestan un brusco descenso de pH al sobrepasarse el punto de equivalencia, que, sobre todo en la curva 3, queda muy por debajo del valor correspondiente al de la disolución de NO_3Ag .

De la observación comparada de estas curvas se deduce que entre las redes del SCNAg y BrAg existen muy pocas diferencias en cuanto a la adsorción o repulsión de los H^+ . Y que sobre el *cuerpo plata* correspondiente a la red del ferrocianuro la expulsión protónica es mucho más intensa.

* * *

Para el estudio, también por vía potenciométrica, de los procesos de adsorción que por las redes del SCNAg, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}$, y $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]\text{Ag}$, tienen lugar con otros pares ácido-base, distintos del agua, hemos realizado las investigaciones con indicadores, que ya podemos considerar como clásicos. Tales como el rojo neutro y la p-toxicrisoidina. Ya que ambos manifiestan excelentes cualidades para realizar tales estudios teóricos, que antes de ahora fueron puestos de manifiesto con los precipitados de los diferentes haluros de plata.

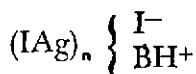
Las potenciometrías se han efectuado también con el electrodo de vidrio como electrodo indicador; y así se han seguido las variaciones de pH que en el medio se origina en el curso de las argentometrías de SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ en presencia de aquellos colorantes.

Con el fin de establecer una relación con el estudio realizado antes de ahora con las redes de los haluros de plata, hemos incluido las curvas correspondientes a las evoluciones de la acidez del medio durante las precipitaciones del IAg y BrAg, en presencia de rojo neutro y p-etoxicrisoidina (2), (3), (4) y (5).

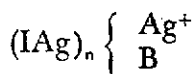
Así en la *figura 2* quedan reflejadas las curvas acidimétricas correspondientes a las argentometrías de I^- , Br^- y SCN^- en presencia de rojo neutro; y en la *figura 3* las correspondientes a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ también en presencia de este colorante.

La curva 1 de la *figura 2* correspondiente a la argentometría de I^- en presencia de 12 gotas de rojo neutro en su forma ácida (que designaremos por BH^+) muestra inicialmente como puede apreciarse una brusca elevación del pH motivada por la retirada del citado ácido, debido a la adsorción del mismo por las micelas $(\text{IAg})_n \text{I}^-$ que se van formando en el curso de la precipitación. Como puede observarse en la gráfica esta adsorción de la forma ácida BH^+ del colorante es ya total antes que se haya precipitado un 25 % de los iones I^- .

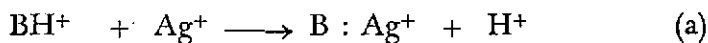
La adsorción de la forma ácida del indicador tiene lugar por las micelas $(\text{IAg})_n \text{I}^-$, engendrándose el complejo micelar



por un efecto electrostático, entre otros, con lo que se origina una retirada de iones H^+ del medio, con la consiguiente subida del pH. Al proseguir la argentometría y una vez sobrepasado el punto de equivalencia, desaparece el exceso de iones I^- y se forman entonces las micelas $(\text{IAg})_n \text{Ag}^+$, no pudiendo persistir fijadas las formas BH^+ por la acción antagónica de los Ag^+ , a menos que tenga lugar la expulsión de los protones del colorante adsorbido. Es decir la forma básica del rojo neutro (la cual designaremos por B), queda retenida en la superficie del precipitado sin incompatibilidad electrostática por los iones Ag^+ . Así pues, el complejo micelar presente es de la forma



Formación que supone, en resumidas cuentas, que en la superficie ha tenido lugar un desplazamiento según la ecuación:



Se explica ahora perfectamente que el precipitado cambie su color que, una vez alcanzado el punto de equivalencia, no será ya el rojo del ácido BH^+ sino el amarillo característico de la forma básica B del rojo neutro en la capa de adsorción experimentará un viraje idéntico al que produce su par conjugado BH^+/B en fase líquida, en dependencia con los cambios de pH de la misma. Explicación y proceso que está en todo de acuerdo con la teoría de Schulek sobre el comportamiento de los indicadores de adsorción de tipo ácido-base en argentometría.

Pero si con la misma cantidad del indicador rojo neutro y en forma y condiciones iguales que con el I^- , precipitamos ahora 10 mls de $\text{Br}^- \text{ N}/50$, se obtiene la curva 2 de la figura 2 en la que resalta claramente que no hay ahora elevación del pH en ningún momento de la argentometría, sino un descenso continuo con fuerte pendiente hasta un 25 % aproximadamente de la precipitación. Lo cual indica que la retención del colorante no tiene lugar en su forma BH^+ . Sino que tal fijación se realiza con la base neutra B. Lo que supone la expulsión al medio de los H^+ que integran el indicador según la reacción (a). O, por lo menos, que es la fijación de la forma B, el proceso dominante.

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

La curva 3 de la figura 2, correspondiente a la argentometría de SCN^- , en presencia también de 12 gotas de rojo neutro en su forma ácida, muestra un comportamiento similar a la del I^- . Aunque, según se deduce de la gráfica, es menos intensa tanto la absorción primaria de los BH^+ sobre el *cuerpo tiocianato*, como la expulsión protónica sobre el *cuerpo plata*.

En cambio las curvas 1 y 3 de la figura 3 correspondientes a las argentometrías de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ respectivamente, verificadas también en presencia del citado colorante, muestran un comportamiento más parecido a la red del BrAg .

Efectivamente, tampoco hay ahora elevación del pH en ningún momento de la argentometría, sino un descenso continuo con mayor o menor pendiente inicial. Lo cual indica que no hay retención de la forma ácida del rojo neutro BH^+ por los complejos $([\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag})_n$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ó $([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag})_n$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Y en cambio, sí tiene lugar, como

puede observarse en estas curvas, la fijación de la *forma básica* del rojo neutro B por las superficies micelares correspondientes, con la consiguiente expulsión al medio de los H^+ , según la reacción ya indicada.

En todas ellas, una vez sobrepasado el punto de equivalencia, tiene lugar la expulsión de los H^+ al medio por los Ag^+ . Si bien con muy distinta intensidad. Así se destaca, por ejemplo, en la curva 1 de la *figura 3*, correspondiente a la precipitación de los $Fe(CN)_6^{4-}$, en la que el descenso final del pH es mucho más marcado que en los otros casos.

Si efectuamos investigaciones similares, pero con el colorante p-etoxicrisodina, se obtienen las curvas 1, 2, 3 y 4 de la *figura 4* que corresponden respectivamente a la precipitación con Ag^+ de los iones Br^- , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{-4}$ y $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$.

Como es sabido, en presencia de este último colorante se obtienen curvas como la 1 y 2 pertenecientes a las argentometrías de Br^- y SCN^- que muestran un comportamiento similar al del I^- en presencia de rojo neutro. Así pues, en estos casos los *cuerpos haluros* correspondientes fijan la forma ácida BH^+ de color rojo de la p-etoxicrisodina. Por lo que los precipitados de $BrAg$ y $SCNAg$ se tiñen de rojo y durante su formación se produce en el medio la correspondiente elevación del pH.

Al sobrepasarse el punto estequiométrico, es decir, ya sobre el *cuerpo plata*, los Ag^+ ahora dominantes expulsan a la fase líquida a los H^+ de los BH^+ , con el consiguiente descenso de pH. Queda entonces retenida la forma básica B amarilla de la p-etoxicrisodina y se produce el cambio del precipitado a este color.

La curva 3 y sobre todo la curva 4 correspondientes respectivamente a las argentometrías de ferrocianuros y nitroprusiatos muestran por el contrario que sobre los complejos micelares que se forman ($[Fe(CN)_6]Ag_4$), $[Fe(CN)_5]^{-4}$ y ($[Fe(CN)_5NO]Ag_2$), $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$ la adsorción del ión *crisoidinio* BH^+ en el transcurso de la volumetría o es muy escasa como ocurre sobre los primeros, o no tiene lugar, como sucede sobre los segundos. Comportamiento, como se ve, similar al que presentaban estas mismas redes con el rojo neutro.

A la vista de las curvas obtenidas tanto con el rojo neutro como con la p-etoxicrisodina, podemos resumir los resultados en los siguientes puntos:

a) En la argentometría directa de SCN^- , y pues cuando el complejo micelar formado es el *cuerpo tiocianato* ($SCNAg$) SCN^- se produce la fijación de las formas ácidas BH^+ del rojo neutro y de la p-etoxicrisodina, aunque naturalmente con una intensidad distinta según la naturaleza específica de cada colorante.

b) Que, en cambio, sobre el *cuerpo ferrocianuro* ($[Fe(CN)_6]Ag_4$), $[Fe(CN)_6]^{-4}$ la adsorción de la forma ácida de estos colorantes es nula o

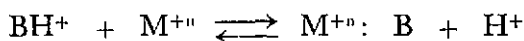
muy pequeña (caso de la p-etoxicrisoidina). Y por el contrario la fijación de la forma básica B resulta ser el proceso dominante.

c) Sobre el cuerpo nitroprusiato $([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag}_2)_n$ $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, tampoco se adsorbe la forma ácida de cualquiera de estos colorantes, y sí la forma básica de los mismos.

Generalizando estos conceptos, deducidos de las experiencias anteriores, a cualquier colorante indicador de tipo básico y a cualquier red argénica resulta la siguiente hipótesis: Sobre el *cuerpo negativo* (cuerpos haluro, ferrocianuro, tiocianato, etc.) que por el *efecto Fajans* debe fijar exclusivamente la forma inio BH^+ , se retiene también la forma básica B, e incluso en ocasiones, en mayor proporción que la ácida. Y de igual modo, sobre el *cuerpo plata*, no sólo se adsorbe según el concepto clásico la forma básica B, sino que también se fija la forma ácida BH^+ . Salvándose este antagonismo electrostático porque al mismo tiempo son adsorbidos iones negativos (NO_3^- , etc.) que neutralizan la carga positiva de aquellas micelas.

Todo lo cual se explica perfectamente con la «teoría de la neutralización» de los indicadores en fase heterogénea, por lo que estos hechos vienen a constituir un apoyo experimental de la misma.

Dicha teoría considera a todo indicador de adsorción, sea de tipo ácido o básico, como un par conjugado ácido-base, cuya forma básica (neutra o negativamente cargada) se fija en la superficie de una red adsorbente por la formación de un enlace coordinado M^{+n} : *forma básica del indicador*. Lo que constituye una «neutralización Lewis» con el ácido M^{+n} , según la reacción que tiene lugar *en la superficie*:



Esta *neutralización* depende de la *fijeza del enlace dativo de la especie M^{+n} : B*, según la fuerza del ácido M^{+n} ; *del pK del par ácido-base del indicador*; *del pH del medio*; y *de la actividad de los iones M^{+n}* , en la capa adsorbente en función de la que exista en el medio, en cada momento de la precipitación.

Esta acidez Lewis de superficie, aumenta al crecer la *actividad* de los iones Ag^+ ; por lo que en igualdad de condiciones sobre el cuerpo $(\text{XAg})_n \text{X}^-$ es mayor la acidez del tiocianato de plata que la del ferrocianuro de plata. Por la misma causa, dicha acidez se incrementa cuando se pasa del cuerpo $(\text{XAg})_n \text{X}^-$ al cuerpo $(\text{XAg})_n \text{Ag}^+$, pues entonces disminuye también la actividad de los iones X^- . Este aumento, como ya hemos visto, se hace muy brusco, observándose potenciométricamente en el momento que se alcanza el punto de equivalencia.

La «teoría de la neutralización» es pues, en esencia, un proceso de tipo ácido-base; pero es una teoría más generalizada que la de Schulek. Pues además tiene en cuenta el efecto primordial de la neutralización por los ácidos de superficie Ag^+ , Hg_2^{+2} , Zn^{+2} , etc., del que la de la acidez protónica o Brönsted, que se debe a la fijación de H^+ del medio, resulta un caso particular. E incluye igualmente la neutralización sobre las superficies de las redes de las formas ácidas BH^+ (colorantes de tipo básico) o AH (colorantes de tipo ácido) cuando la precipitación se hace en presencia del par ácido-base de un colorante indicador. Es decir, retención siempre de las formas ácidas.

La acidez Brönsted de la superficie de los precipitados crece por efecto colúmbico al pasar del cuerpo $(\text{XAg})_n \text{Ag}^+$ al cuerpo $(\text{XAg})_n \text{X}^-$. Ocurriendo lo contrario con la «acidez Lewis» que, como se comprende, crece al pasar del *cuerpo negativo* al *cuerpo plata*.

Si tenemos en cuenta la acción simultánea de ambos efectos se puede dar una explicación satisfactoria de los hechos experimentales observados con el rojo neutro y la p-etoxicrisoidina en la precipitación, en su presencia, del tiocianato, hexacianoferrato (II) y nitropentacianoferrato (II) de plata, que vamos a considerar sucesivamente.

Sobre el *cuerpo tiocianato* del SCNAg la retención de la forma básica B es prácticamente nula. Tiene ahora, en cambio, un gran valor la retención de la forma BH^+ (especialmente con la p-etoxicrisoidina), por lo que el complejo micelar $(\text{SCNAg})_n \text{SCN}^-$ toma el color rojo que con suficiente acidez Brönsted adquieren estos dos colorantes en fase homogénea.

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

La imposibilidad de poder apreciar cambio de color en las argentometrías de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ con los indicadores rojo neutro y p-etoxicrisoidina, se debe, como ya hemos comprobado con las correspondientes curvas potenciométricas, a la fijación de la forma básica de estos colorantes antes del punto de equivalencia. Es decir, sobre los *cuerpos ferrocianuro* y *nitroprusiato*.

Esto es perfectamente lógico dentro de la «teoría de la neutralización», confirmadas por las curvas potenciométricas, que demuestran que aún sobre el *cuerpo negativo* se fijan estos colorantes engendrándose sobre las redes especies que contienen el enlace complejo $\text{Ag}^+ : \text{forma básica del indicador}$. De donde procede el color amarillo más o menos anaranjado que presenta los precipitados antes de que se llegue al *cuerpo plata*.

Pues, aunque en medio acuoso no es intensa la reacción entre el rojo neutro o la p-etoxicrisoidina y los iones Ag^+ , en disoluciones diluídas, sí lo es en cambio sobre la superficie de las redes, aunque su *actividad* sea tan pequeña como la que hay con exceso de iones ferrocianuro o nitroprusiato.

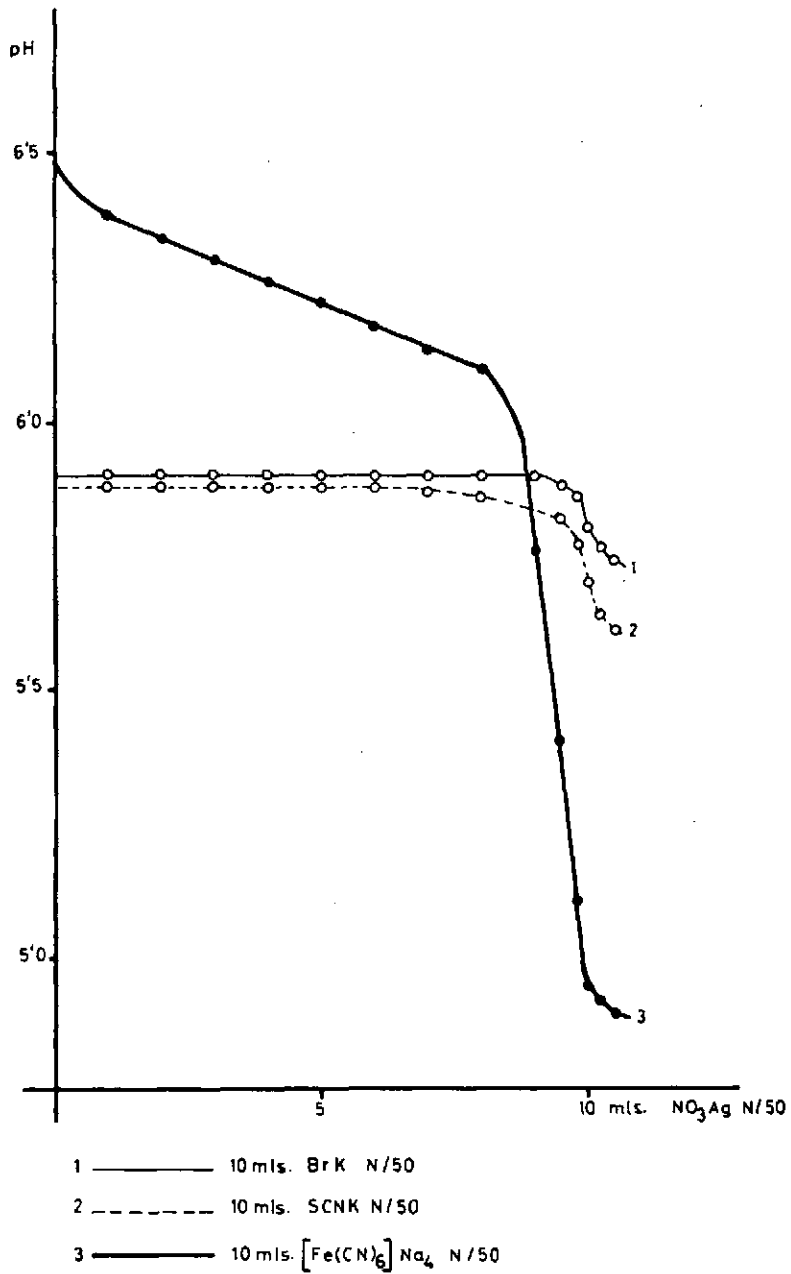


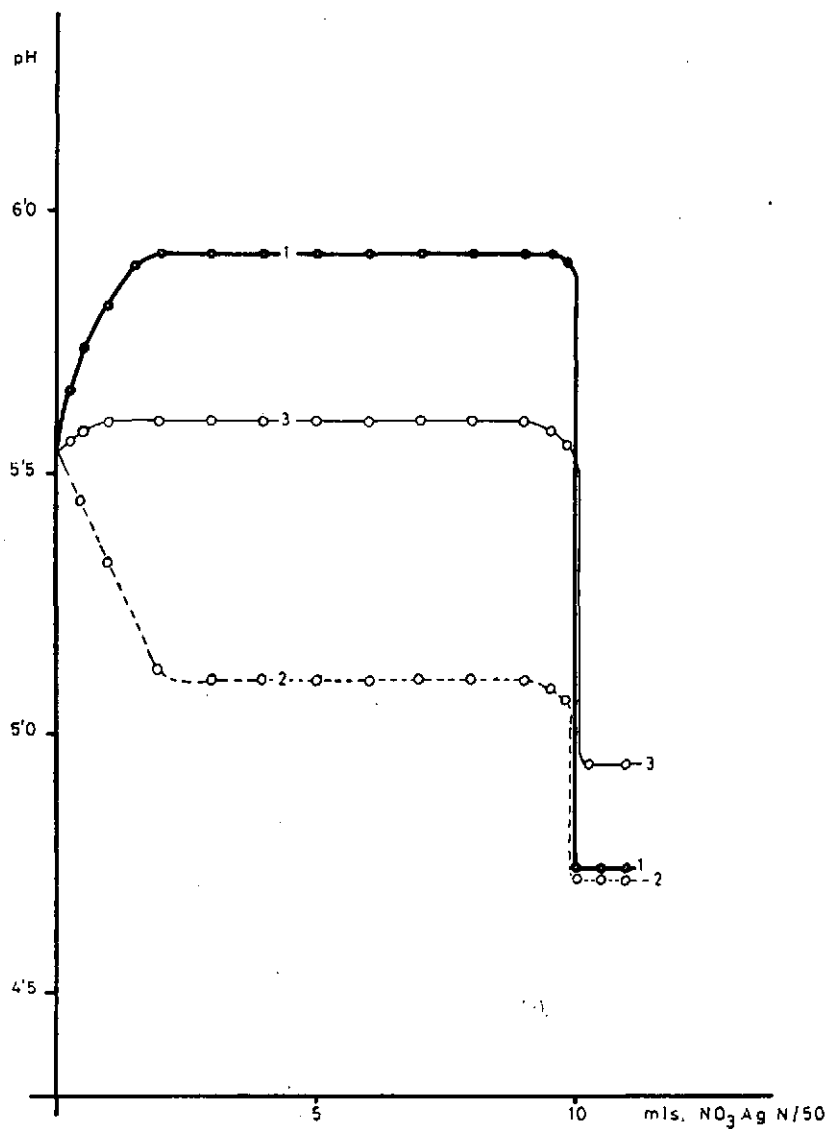
Fig. 1

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 1

Curva 1 10 mls BrK N/50		Curva 2 10 mls SCNK N/50	
NO ₃ Ag N/50 mls	pH	NO ₃ Ag N/50 mls	pH
0,00	5,90	0,00	5,88
1,00	5,90	1,00	5,88
2,00	5,90	2,00	5,88
3,00	5,90	3,00	5,88
4,00	5,90	4,00	5,88
5,00	5,90	5,00	5,88
6,00	5,90	6,00	5,88
7,00	5,90	7,00	5,88
8,00	5,90	8,00	5,86
9,00	5,90	9,00	5,84
9,50	5,88	9,50	5,82
9,80	5,86	9,80	5,78
10,00	5,80	10,00	5,70
10,20	5,76	10,20	5,64
10,50	5,74	10,50	5,62

Curva 3 10 mls Fe(CN) ₆ Na ₄ N/50	
NO ₃ Ag N/50 mls	pH
0,00	6,48
1,00	6,38
2,00	6,34
3,00	6,30
4,00	6,26
5,00	6,22
6,00	6,18
7,00	6,14
8,00	6,10
9,00	5,76
9,50	5,40
9,80	5,10
10,00	4,94
10,20	4,92



- 1 ——— 10 mls. IK N/50 + 12 gotas rojo neutro 0'2 %.
- 2 - - - - 10 mls. BrK N/50 + 12 gotas rojo neutro 0'2 %.
- 3 ——— 10 mls. SCNK N/50 + 12 gotas rojo neutro 0'2 %.

Fig. 2

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 2

Curva 2
10 mls BrK N/50
12 gotas rojo neutro; ácido al 0,2%

Curva 1
10 mls IK N/50
12 gotas rojo neutro; ácido al 0,2%

NO ₃ Ag N/50 mls	pH
0,00	5,90
12 gotas indicador	
0,00	5,54
0,50	5,44
1,00	5,32
2,00	5,12
3,00	5,10
4,00	5,10
5,00	5,10
6,00	5,10
7,00	5,10
8,00	5,10
9,00	5,10
9,50	5,08
10,00	4,72
10,50	4,72
11,00	4,72

NO ₃ Ag N/50 mls	pH
0,00	5,90
12 gotas indicador	
0,00	5,54
0,50	5,74
1,00	5,82
2,00	5,92
3,00	5,92
4,00	5,92
5,00	5,92
6,00	5,92
7,0	5,92
8,00	5,92
9,00	5,92
9,50	5,92
10,00	4,74
10,50	4,74
11,00	4,74



TABLAS DE LAS GRAFICAS

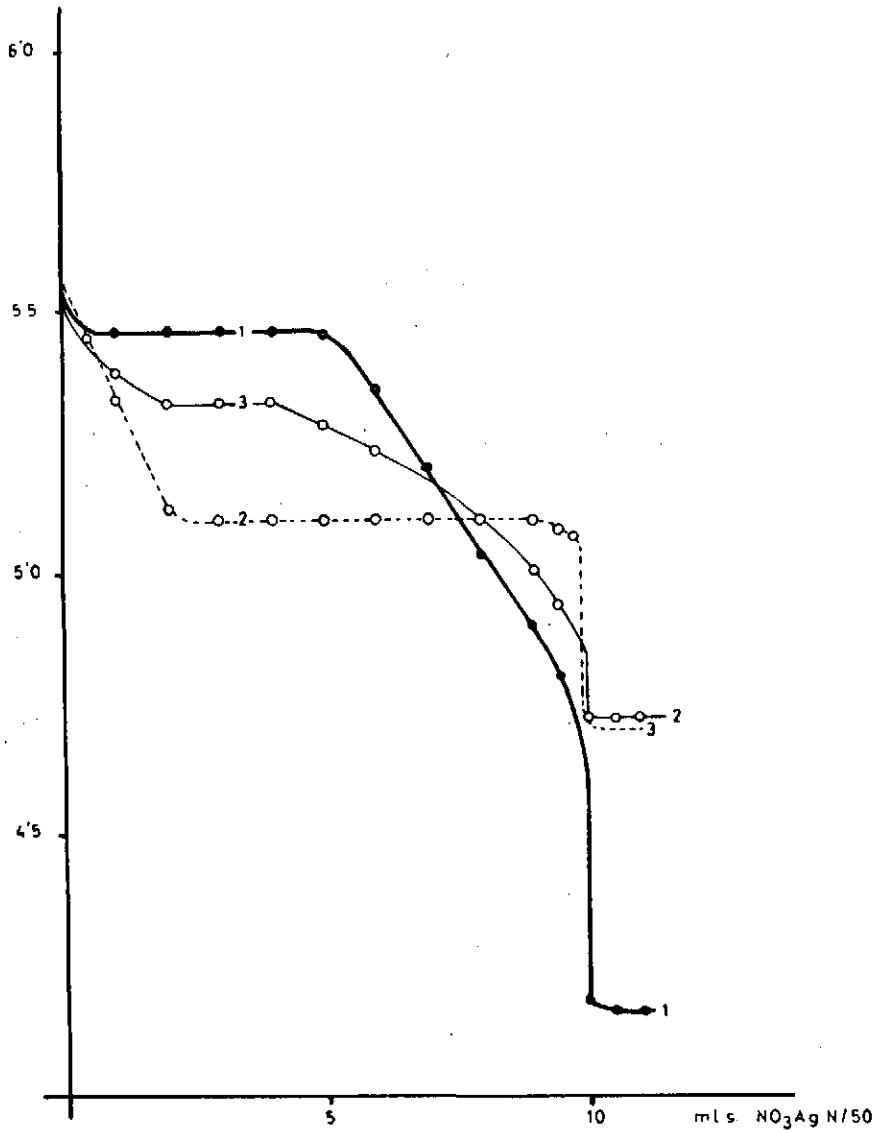
FIGURA 2

Curva 3

1 mls SCNK N/50

12 gotas rojo neutro; ácido al 0,2%

NO ₃ Ag N/50 mls	pH
0,00	5,88
12 gotas indicador	
0,00	5,54
0,50	5,58
1,00	5,60
2,00	5,60
3,00	3,60
4,00	5,60
5,00	5,60
6,00	5,60
7,00	5,60
8,00	5,60
9,00	5,60
9,50	5,58
10,00	5,18
10,25	4,94
11,00	4,92



- 1 ——— 10 ml $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4 \text{ N/50} + 12 \text{ gotas rojo neutro } 0.2\%$.
- 2 ——— 10 ml $\text{BrK N/50} + 12 \text{ gotas rojo neutro } 0.2\%$.
- 3 - - - - 10 ml $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] \text{Na}_2 \text{ N/50} + 12 \text{ gotas rojo neutro } 0.2\%$.

Fig 3



TABLAS DE LAS GRAFICAS

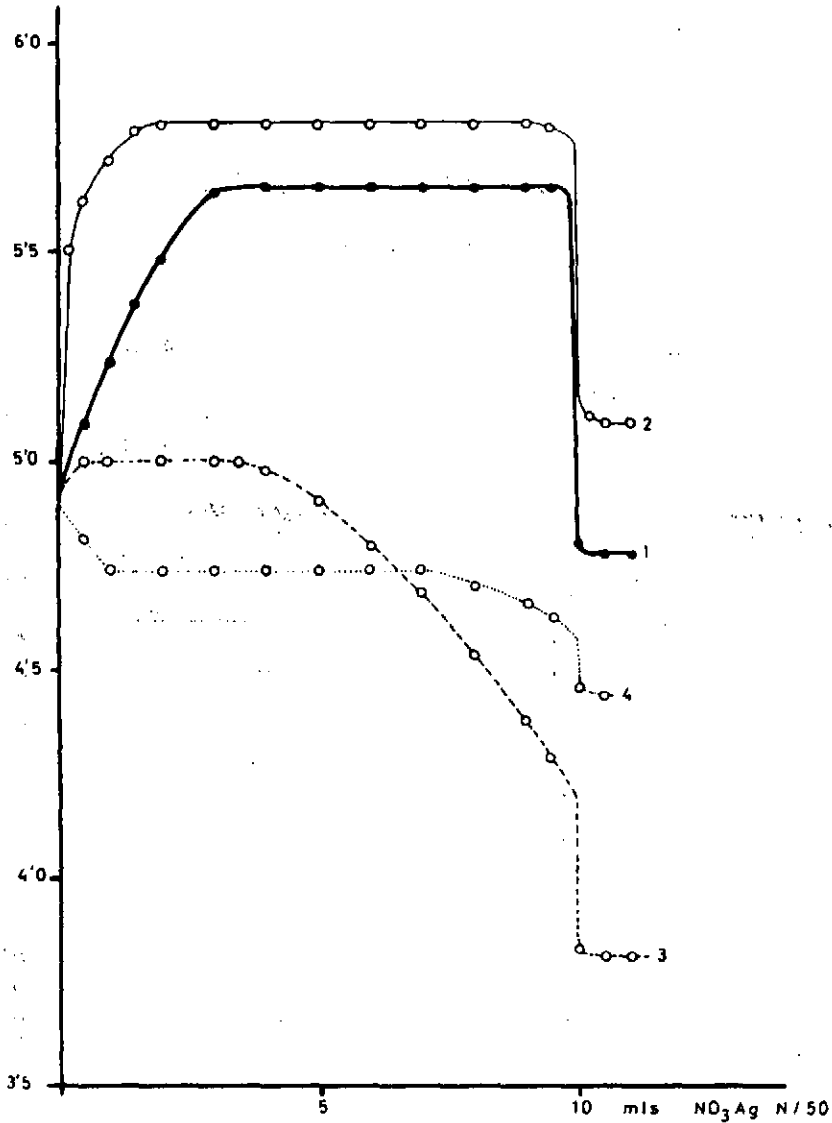
FIGURA 3

Curva 1
10 mls $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}_4$ N/50
12 gotas rojo neutro; ácido al 0,2%

NO_3Ag N/50 mls	pH
0,00	6,48
12 gotas indicador	
0,00	5,50
0,50	5,46
1,00	5,46
2,00	5,46
3,00	5,46
4,00	5,46
5,00	5,46
6,00	5,34
7,00	5,20
8,00	5,02
9,00	4,90
9,50	4,80
10,00	4,18
10,50	4,16
11,00	4,16

Curva 2
10 mls $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NoNa}_2$ N/50
12 gotas rojo neutro; ácido al 0,2%

NO_3Ag N/50 mls	pH
0,00	4,66
12 gotas indicador	
0,00	5,48
0,50	5,42
1,00	5,38
2,00	5,32
3,00	5,32
4,00	5,32
5,00	5,28
6,00	5,24
7,00	5,18
8,00	5,10
9,00	5,00
9,50	4,94
10,00	4,70
10,50	4,70
11,00	4,70



- 1 ——— 10 ml. BrK N/50 + 12 gotas p-etoxicrisoidina 0'2 %.
- 2 ——— 10 ml. SCNK N/50 + 12 gotas p-etoxicrisoidina 0'2 %.
- 3 - - - - 10 ml. $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4$ N/50 + 12 gotas p-etoxicrisoidina 0'2 %.
- 4 ····· 10 ml. $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] \text{Na}_2$ N/50 + 12 gotas p-etoxicrisoidina 0'2 %.

Fig. 4



TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 4

Curva 1		Curva 2	
10 mls BrK N/50 12 gotas p-etoxicrisoidina ácido al 0,2%		10 mls SCNK N/50 12 gotas p-etoxicrisoidina ácido al 0,2%	
NO ₃ Ag N/50 mls	pH	NO ₃ Ag N/50 mls	pH
0,00	5,90	0,00	5,88
12 gotas indicador		12 gotas indicador	
0,00	4,90	0,00	4,90
0,50	5,08	0,50	5,62
1,00	5,24	1,00	5,72
2,00	5,48	2,00	5,82
3,00	5,64	3,00	5,82
4,00	5,64	4,00	5,82
5,00	5,64	5,00	5,82
6,00	5,64	6,00	5,82
7,00	5,64	7,00	5,82
8,00	5,64	8,00	5,82
9,00	5,64	9,00	5,82
9,75	5,64	9,50	5,80
10,00	4,80	10,00	5,56
10,50	4,78	10,25	5,10
11,00	4,78	11,00	5,08

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 4

Curva 3

10 mls $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}_4$ N/50
 12 gotas p-etoxicrisoidina
 ácido al 0,2%

NO_3Ag N/50 mls	pH
0,00	6,48
12 gotas indicador	
0,00	4,92
0,50	5,00
1,00	5,00
2,00	5,00
3,00	5,00
4,00	4,98
5,00	4,90
6,00	4,80
7,00	4,68
8,00	4,54
9,00	4,38
9,50	4,28
10,00	3,82
10,50	3,82
11,00	3,82

Curva 4

10 mls $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{NO Na}_2$ N/50
 12 gotas p-etoxicrisoidina
 ácido al 0,2%

NO_3Ag N/50 mls	pH
0,00	4,66
12 gotas indicador	
0,00	4,90
0,50	4,82
1,00	4,74
2,00	4,74
3,00	4,74
4,00	4,74
5,00	4,74
6,00	4,74
7,00	4,74
8,00	4,70
9,00	4,66
9,50	4,62
10,00	4,46
10,50	4,46
11,00	4,46

PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas potenciométricas se han realizado empleando como aparato de medida un potenciómetro Philips modelo GM 4494. Como electrodo indicador utilizamos un electrodo de vidrio Philips, y como electrodo de comparación el de calomelanos saturado.

Para evitar las modificaciones del potencial de la red se ha utilizado la corriente procedente de un estabilizador. Y para trabajar con una agitación constante y uniforme, hemos usado un agitador magnético Metrohm.

Las curvas correspondientes a este capítulo han sido todas hechas con disoluciones N/50. Esta normalidad se ha elegido, después de muchas pruebas, como la óptima para la finalidad perseguida y con ella hemos encontrado el menor error de hidrólisis debido a las propias disoluciones.

Para obtener las curvas de la *figura 1* dejábamos primero estabilizar el pH de las disoluciones, y después se procedía a agregar el reactivo precipitante NO_3Ag desde la bureta.

En las curvas de las *figuras 2, 3 y 4*, una vez estabilizado el pH de las disoluciones, se añadía el indicador que en todos los casos estaba constituido por 12 gotas de rojo neutro al 0,2 % o de p-etoxicrisoidina al 0,2 %, y nuevamente se dejaba estabilizar hasta pH constante. Obteniéndose siempre un descenso debido a que empleábamos estos colorantes en sus formas ácidas.

Como la acidez que tienen las disoluciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_4$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2$ no son del orden del de las de los haluros o tiocianato, se han llevado, después de haber añadido el indicador, al mismo pH de origen con NO_3H o NaOH muy diluido respectivamente.

Cuando se ha realizado las dos estabilizaciones antes señaladas, se añade desde la bureta la disolución de nitrato de plata.

Para mayor uniformidad de las lecturas se han hecho con cronómetro,

contando un minuto después de la adición de la cantidad correspondiente del reactivo precipitante para cada lectura.

Como trabajamos en volumetrías de precipitación en las que se forma una sal de plata insoluble, el electrodo de vidrio puede recubrirse de una película del precipitado que influye en modificaciones del pH. Para evitar esto, y operar siempre en idénticas condiciones, hemos lavado el electrodo después de cada experiencia con disolución concentrada de tiosulfato sódico, y posteriormente, con agua bidestilada.

Los indicadores rojo neutro y p-etoxicrisoidina en sus formas ácidas han sido preparados neutralizando con nítrico $\frac{N}{100}$ las disoluciones alcohólicas al 0,2 % de estos colorantes.

II

EMPLEO DE LOS INDICADORES TOLUSAFRANINA Y ERITROSINA-B EN LA DETERMINACION DE SCN^- CON Ag^+

Como consecuencia de los estudios teóricos e hipótesis de trabajo anteriormente explicados, hemos conseguido nuevas valoraciones de tipo práctico que no figuraban, hasta ahora, en la bibliografía.

Entre estas determinaciones, incluimos en este capítulo las argentometrías de SCN^- con los indicadores tolosafranina y eritrosina-B.

Cuando se emplea como indicador la tolosafranina en la argentometría de tiocianatos, en condiciones similares de acidez a las que se usan en las valoraciones de los diferentes haluros con tal colorante, no vira el indicador en el punto de equivalencia.

Por tal motivo la tolosafranina no está incluida en la lista de indicadores útiles para la determinación argentométrica de SCN^- .

Una observación cuidadosa de los diferentes cambios que tienen lugar en esta argentometría permite comprobar que la tolosafranina, indicador que es de tipo básico (equilibrio, $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$), se adsorbe en el transcurso de la volumetría sobre el complejo micelar (SCNAg), SCN^- que se va formando en su forma ácida BH^+ , por lo que le comunica su color rosa al precipitado. Pero sin que al llegar al *cuerpo equivalente* se produzca cambio de color ni en el precipitado ni en la fase líquida.

Cuando sobrepasado el punto de equivalencia se prosigue aún más la adición de nitrato de plata tiene lugar entonces de una manera gradual la evolución del color del precipitado hacia el rango violeta.

Dada la similitud química de los indicadores tolosafranina y fenosafranina, pensamos nosotros, que el mecanismo de viraje de ambos colo-

rantes debería de ser igual. Y como este proceso con la fenosafranina en la argentometría de los haluros e incluso del tiocianato había sido ya estudiado en estos Laboratorios (5), hemos aplicado ahora estos mismos conceptos, y operando en condiciones experimentales semejantes a las de entnces pero utilizando en la volumetría de los SCN^- el indicador tolosafranina.

Así se han efectuado las valoraciones en medio alcalino ($\text{pH} \approx 9$) y se han conseguido resultados positivos, ya que a esta acidez se produce el viraje de la tolosafranina en el punto estequiométrico.

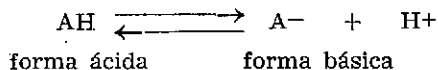
Es decir, al llegar al punto de equivalencia el precipitado cambia de rosa a violeta, con viraje muy perceptible y brusco. Simultáneamente hay cierta desorción del colorante que se expulsa al medio en su color rosa.

El cambio de color de la tolosafranina a violeta y pues el viraje que tiene lugar con este indicador, exige —al igual que con la fenosafranina— la formación sobre la superficie de la red del SCNAg del compuesto Ag^{+n} : *forma básica de la tolosafranina* (*). La formación de tal enlace necesita de una *foto-activación* y se requiere un pH ligeramente alcalino. Lo que explica la necesidad de realizar la valoración en tales medios.

* * *

La valoración de los tiocianatos con Ag^+ utilizando como indicador la eritrosina-B, tampoco figura en la bibliografía como factible. Puesto que, como antes de ahora habrán comprobado numerosos investigadores, se produce el viraje antes de llegarse al punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de SCN^- puesta.

La eritrosina-B es un indicador de tipo ácido cuyo equilibrio ácido-base responde a la conocida reacción:



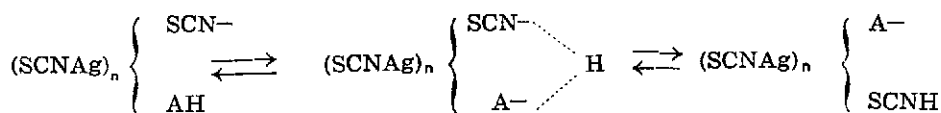
El cambio de color a rosa cardenal del precipitado, que ya muy anticipadamente tiene lugar en la argentometría de SCN^- , supone forzosa-mente la adsorción, aun sobre el *cuerpo tiocianato*, de la forma básica del colorante.

(*) Dejamos, por el momento, las investigaciones acerca de si en el caso de la tolosafranina el compuesto es con Ag^{+1} o como ya se demostró por diversas vías experimentales (5) y (6) con la fenosafranina se trata de un complejo formado con iones plata polivalentes.

Este hecho ni es característico de este indicador ni de la red que nos ocupa. Pues muchos otros ejemplos podríamos citar en los que los indicadores son adsorbidos enlazándose a través de sus formas básicas gradual y anticipadamente al punto de equivalencia. Así ocurre con los colorantes eosina, floxina y triiodofluoresceína que forman sus correspondientes compuestos argénticos sobre la superficie de la red del cloruro de plata, antes de que se llegue al *cuerpo plata*.

En este caso particular, dado que es relativamente bajo el valor del pK del par ácido-base de la eritrosina-B, llega un momento en la argentometría en el que la *actividad* en iones plata sobre la superficie de la red del *cuerpo tiocianato* es lo suficiente grande para que se produzca la especie eritrosinato de plata. Especie responsable del cambio de color a rosa cardenal.

En consecuencia, la fijación de la forma ácida de la eritrosina-B en la superficie de la red del SCNAg debe tener lugar según un esquema como el que sigue:



es decir, en la superficie de la red los iones H^+ son fijados por la base SCN^- , y la base colorante A^- , que figura adsorbida en el último miembro de la ecuación anterior, forma con los Ag^+ de la propia red la especie Ag^+ : *forma básica de la eritrosina*.

Por todo lo expuesto no es de extrañar, que dependiendo de fenómenos de neutralización, el mecanismo de estos procesos mantenga una interdependencia con la acidez existente en la fase acuosa externa; ya que el pH del medio influirá en los desplazamientos del equilibrio del par ácido-base del indicador, en la actividad de los H^+ en la superficie de la red y en la estabilidad de la especie compleja Ag^+ : *forma básica de la eritrosina*.

En efecto, un aumento conveniente de la acidez en la superficie de la red, derivado del que se haya producido al mismo tiempo en la fase acuosa, determinará un desplazamiento del equilibrio ácido-base del indicador eritrosina-B hacia su forma ácida AH. Y si aquel es suficiente, la mayor parte del porcentaje total de adsorción del colorante corresponderá a la forma ácida. A este efecto contribuye al mismo tiempo el ataque de la especie compleja eritrosinato de plata, pues al disminuir o anular su formación se puede llegar a reducir su porcentaje de adsorción a valores insignificantes.

De esta forma, empleando medios suficientemente ácidos, hemos logrado valorar argentométricamente los SCN^- con eritrosina-B. Ya que el viraje de rosa a violeta cardenal no se produce con anticipo, sino que tiene lugar de forma brusca y cortante en el punto de equivalencia.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/100.—La disolución N/10 se valora gravimétricamente contra Cl^- . Las disoluciones N/100 se preparan por dilución de la anterior.

Disolución de SCNK N/10 y N/100.—Que se contrasta gravimétricamente contra la disolución de NO_3Ag . Las disoluciones N/100 se preparan por dilución de la N/10.

Disolución de tolosafranina al 0,2 %.—Se prepara disolviendo 0,2 grs de tolosafranina en agua bidestilada hasta completar el volumen de 100 mls.

Disolución de NaOH N/10.

Procedimiento

VALORACION DE SCN^- CON Ag^+ . INDICADOR TOLUSAFRANINA

A la disolución de SCN^- colocada en un vaso se le añade el indicador constituido por 6 gotas de disolución acuosa de tolosafranina al 0,2 % y posteriormente 4 gotas de NaOH N/10, todo ello para un volumen de 10 mls de SCNK N/10; y 2 gotas del indicador y 3 gotas de hidróxido sódico para el mismo volumen de disolución de SCNK N/100.

La disolución así preparada queda de color rojo débil. El indicador aparece en estas condiciones como coagulado en parte, fenómeno que no perturba en la volumetría ni en la apreciación del viraje. Al ir añadiendo disolución de NO_3Ag desde la bureta el precipitado de SCNAg formado se tiñe de rosa-violáceo débil, debido a la adsorción del colorante, color que se mantiene uniforme hasta cerca del punto de equivalencia donde

se intensifica. El viraje consiste en que el precipitado cambia del rosa al azul-violeta quedando el líquido sobrenadante prácticamente incoloro.

Con las muestras N/100 los fenómenos son análogos pero más atenuados. Se recomienda con las disoluciones N/100 añadir la NaOH cuando haya precipitado aproximadamente las tres cuartas partes del SCN^- .

Como es habitual en las volumetrías con indicadores de adsorción debe mantenerse una fuerte y constante agitación durante la valoración para poder apreciar en toda su extensión los fenómenos indicados.

Esta volumetría es imprescindible hacerla en medio alcalino, y se recomienda operar a pH 9 aunque una mayor alcalinidad no perjudica.

La tabla n.º I, nos indica los resultados analíticos medios obtenidos en varias experiencias, y demás detalles prácticos de estas valoraciones.

TABLA NUM. I

Dis. de NaOH N/10 gotas	Dis de tolusafranina 0'2 % gotas	Dis. de SCNK mls	Dis. de NP_3Ag mls	SCN^- puesto	SCN^- encontrado	Error aprox. %
		N/10 f=0,9969	N/10 f=0,9960	grs	grs	
2	2	1	1,00	0,0058	0,0058	0,00
2	2	2	2,00	0,0116	0,0115	-0,95
3	4	5	5,02	0,0290	0,0290	0,00
4	6	10	10,02	0,0579	0,0579	0,00
5	8	15	15,05	0,0869	0,0870	+0,10
6	10	20	20,05	0,1158	0,1159	+0,10
8	12	25	25,05	0,1448	0,1449	+0,10
		N/100 f=0,9969	N/100 f=0,9960	grs x 10	grs x 10	
1	1	2	2,02	0,0116	0,0117	+0,95
2	1	5	5,05	0,0290	0,0292	+0,70
3	2	10	10,07	0,0579	0,0583	+0,70
3	3	15	15,05	0,0869	0,0870	+0,10
4	3	20	20,10	0,1158	0,1162	+0,35
5	4	25	25,10	0,1448	0,1451	+0,20

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/50.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de SCNK N/10 y N/50.—Id., íd.

Disolución de eritrosina-B al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del indicador hasta completar un volumen de 100 ml's en agua bidestilada.

Disolución de NO_3H 1 N.

Procedimiento

VALORACION DE SCN^- CON Ag^+ INDICADOR ERITROSINA-B

A 10 ml's de SCN^- colocados en un vaso de precipitados se le añade 1 ml de ácido nítrico 1 N y 7 gotas de eritrosina-B al 0,2 %, y 0,75 ml's de NO_3H 1 N y 3 gotas del indicador para las muestras N/10 y N/50 respectivamente.

La disolución así preparada es de color rojo-rosa, y el indicador aparece coagulado en parte.

Al ir añadiendo la plata desde la bureta el precipitado que se va formando es naranja rosado débil, color que se mantiene uniforme hasta muy cerca del punto de equivalencia en que se intensifica algo. El viraje consiste en que el precipitado cambia a rosa violeta y el medio queda prácticamente transparente. La acidez máxima tolerada es la correspondiente a un medio aproximadamente 0,6 N en ácido nítrico.

Los cambios obtenidos son mucho más perceptibles si añadimos un poco de NO_3K sólido. En la tabla n.º II detallamos los pormenores de esta argentometría.

TABLA NUM. II

Dis. de NOH ₃ 1N mls	Dis. de eritrosina B 0'2 % gotas	Dis. de SCNK mls	Dis. de NO ₃ Ag mls	SCN ⁻ puesto grs	SCN ⁻ encontrado grs	Error aprox. %
		N/10 f=0,9969	N/10 f=0,9960			
0,20	2	1	1,00	0,0058	0,0058	0,00
0,20	3	2	2,00	0,0116	0,0115	-0,00
0,50	5	5	5,02	0,0290	0,0290	0,00
1,00	7	10	10,02	0,0579	0,0579	0,00
1,20	8	15	15,02	0,0869	0,0868	0,00
1,50	10	20	20,00	0,1158	0,1156	-0,20
2,00	12	25	25,05	0,1448	0,1449	+0,10
		N/50 f=0,9969	N/50 f=0,9960	grs x 5	grs x 5	
0,50	2	5	5,02	0,0290	0,0290	0,00
0,75	3	10	10,00	0,0570	0,0578	-0,20
1,00	4	15	15,00	0,0869	0,0867	-0,25
1,00	5	20	20,00	0,1158	0,1156	-0,25
1,50	P	25	25,07	0,1448	0,1451	+0,20



III

EMPLEO DE LOS INDICADORES MUREXIDA Y VIOLETA
PIROCATECOL EN LA DETERMINACION DE SCN^- CON
 Ag^+ Y A LA INVERSA

Con objeto de ampliar nuestros conocimientos sobre la red del SCNAg , desde el punto de vista argentométrico, y robustecer la «teoría de la neutralización», hemos iniciado nuevas investigaciones con indicadores del tipo utilizado en quelometría. Y así hemos empleado los indicadores murexida y violeta pirocatecol, con tal fin.

La elección de los mismos nos pareció de interés puesto que estos dos indicadores de pM se caracterizan porque ambos forman las especies Ag : *básica de la murexida* y Ag : *Forma básica del violeta pirocatecol* suficientemente estables, sobre las superficies de las redes, para poder emplearse como indicadores útiles en la valoración de SCN^- . Hecho factible con tal de situarnos dentro de los márgenes de pH convenientes en relación con sus correspondientes cambios ácido-bases.

Hemos comprobado que la murexida y el violeta de pirocatecol se comportan en esta argentometría como indicadores de adsorción de tipo ácido.

Así, durante la precipitación de SCN^- con Ag^+ , y pues mientras se está formando el *cuerpo tiocianato*, el indicador queda en el medio en su forma ácida, que es de color rosa cuando se utiliza la murexida y amarillo en el caso del violeta de pirocatecol, en las condiciones de acidez por nosotros empleadas. Y una vez llegado el punto de equivalencia su adsorción sobre el *cuerpo plata* es intensa, y sobre su superficie tiene lugar la formación de compuesto Ag : *Forma básica del indicador* con la expulsión de H^+ a la fase líquida. El precipitado de tiocianato de plata queda

coloreado de azul violeta en el caso de la murexida, y de gris azulado con el violeta de pirocatecol.

En la valoración de Ag^+ con SCN^- empleando estos dos colorantes, los cambios de color son los que corresponden a las volumetrías inversas. Así el *cuerpo plata*, primeramente formado, se tiñe de azul con la murexida y de gris-azul con el violeta de pirocatecol. Y cuando han precipitado todos los iones Ag^+ tiene lugar la expulsión del indicador a la fase líquida que se colorea de rosa con la murexida y de amarillo con el violeta de pirocatecol.

* * *

En la valoración de Ag^+ con SCN^- nos ha conducido a muy buenos resultados el empleo del sistema Cu^{+2} -murexida por la brillantez de los virajes que se obtienen. El mecanismo del proceso es el siguiente:

Sobre el complejo micelar $(\text{SCNAg})_n$, Ag^+ se adsorbe la forma básica del colorante, por lo que el precipitado se tiñe de azul violeta debido al murexinato de plata. Al llegar al punto estequiométrico, y pues una vez que se forma el complejo micelar $(\text{SCNAg}) \text{SCN}^-$, los iones Cu^{+2} entran en la superficie de la red por no haber oposición electrostática alguna. Y sobre la misma se engendra el conocido quelato de cobre-murexida que por ser eléctricamente neutro no hay dificultad en que quede adsorbido en la red.

De esta forma, hemos conseguido, con el sistema Cu^{+2} -murexida, poder apreciar el viraje *sobre la superficie del precipitado*. Y no por expulsión del indicador como sucede cuando en lugar del sistema Cu^{+2} -murexida empelamos sólo la murexida.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/100.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de SCNK N/100.—Id., id.

Disolución saturada de murexida.—Se prepara disolviendo el colorante en un pequeño volumen de agua bidestilada hasta saturación de la disolución. Esta disolución debe prepararse diariamente.

Disolución de NaOH N/10.

Procedimiento

VALORACION DE SCN^- CON Ag^+ . INDICADORES MUREXIDA

A 10 mls de disolución de SCN^- colocada en el vaso de precipitados se le añade 1-2 gotas de NaOH N/10 y 5 gotas de disolución saturada de murexida para las muestras N/10, y 2-3 gotas de NaOH y 3 gotas del indicador para el mismo volumen de disolución de SCN^- N/100.

La disolución así preparada queda de color rojo-violeta. Al ir añadiendo el reactivo nitrato de plata desde la bureta el precipitado de SCNAg formado no se tiñe por el colorante, y el conjunto va tomando color rosa conforme transcurre la valoración; cerca del punto de equivalencia el precipitado se tiñe de rosa muy pálido y cambia finalmente a azul y el medio queda prácticamente incoloro. Con las disoluciones N/100 los fenómenos son los mismos aunque más atenuados.

Se recomienda hacer esta valoración en medio alcalino pues aunque es factible de hacerse en medios neutros o ligeramente ácidos el viraje,

que es ahora de rosa pálido o azul violeta, es menos brusco y preciso. La tabla n.º III nos muestra los resultados medios hallados en estas determinaciones.

VALORACION DE Ag^+ CON SCN^- . INDICADOR MUREXIDA

A la muestra colocada en el vaso se le añaden 5 gotas de disolución saturada de murexida para un volumen de 10 mls de NO_3Ag N/10; y dos gotas del indicador para el mismo volumen de disolución de NO_3Ag N/100. La solución así preparada es de color violeta. Seguidamente se procede a la valoración de la muestra por adición de disolución de SCNK . A lo largo de toda la volumetría el precipitado formado es de color violeta, debido a la adsorción del colorante, y unas gotas antes del punto de equivalencia el precipitado coagula, pero sigue de color violeta, y el líquido sobrenadante es prácticamente incoloro. El viraje consiste en que el precipitado se decolora y expulsa colorante al medio que se tiñe de rosa. El cambio se aprecia mejor tomando el del conjunto agitado pues es de violeta a rosa.

La máxima acidez tolerada en la que se puede apreciar bien el viraje corresponde a un medio de acidez nítrica 0,3 N.

Con las muestras N/100 los fenómenos son análogos pero más atenuados.

En la tabla n.º IV pueden verse los valores experimentales medios que hemos obtenido.

TABLA NUM. III

Dis de NaOH N/10 gotas	Dis. de murexida gotas	Dis. de SCNK mls	Dis. de NO ₃ Ag mls	SCN ⁻ puesto grs	SCN ⁻ encontrado grs	Error aprox ‰
		N/10 f=0,9969	N/10 f=0,9960			
1	1	1	1,00	0,0058	0,0058	0,00
1	2	2	2,02	0,0116	0,0117	+0,90
1	3	5	5,02	0,0290	0,0290	0,00
2	5	10	10,05	0,0579	0,0581	+0,40
2	6	15	15,05	0,0869	0,0870	+0,10
3	7	20	20,05	0,1158	0,1160	+0,20
4	9	25	25,10	0,1448	0,1451	+0,20
		N/100 f=0,9969	N/100 f=0,9960	grs x 10	grs x 10	
1	1	2	2,00	0,0116	0,0116	0,00
2	2	5	5,02	0,0290	0,0290	0,00
2	3	10	10,05	0,0579	0,0581	+0,40
3	3	15	15,02	0,0869	0,0868	0,00
4	4	20	20,10	0,1158	0,1161	+0,30
4	5	25	25,10	0,1448	0,1451	+0,20

TABLA NUM IV

Dis. de murexida gotas	Dis de NO ₃ Ag mls	Dis. de SCNK mls	Ag ⁺ puesto	Ag ⁺ encontrado	Error aprox. %
	N/10 f=0,9960	N/10 f=0,9969	grs.	grs	
1	1	0,88	0,0107	0,0107	0,00
2	2	1,99	0,0214	0,0214	0,00
3	5	4,97	0,0537	0,0533	-0,75
5	10	9,97	0,1074	0,1074	0,00
6	15	14,92	0,1611	0,1604	-0,45
7	20	19,92	0,2149	0,2141	-0,35
8	25	24,95	0,2686	0,2684	-0,10
	N/100 f=0,9960	N/100 f=0,9969	grs x 10	grs x 10	
1	2	1,99	0,0214	0,214	0,00
2	5	4,97	0,0537	0,0533	-0,75
3	10	9,95	0,1074	0,1070	-0,40
4	15	14,92	0,1611	0,1604	-0,45
4	20	19,90	0,2149	0,2140	-0,45
5	25	24,92	0,2686	0,2680	-0,25



PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/100.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de SCNK N/10 y N/100.—Id., íd.

Disolución saturada de murexida.—Preparada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de SO_4Cu al 1%.—Se prepara disolviendo 1 gr de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 mls de agua bidestilada.

Procedimiento

VALORACION DE Ag^+ CON SCN^- . INDICADOR SISTEMA Cu^{+2} -MUREXIDA

A la disolución de Ag^+ colocada en el vaso se le añade el indicador constituido por 3 gotas de disolución saturada de murexida y 2 gotas de SO_4Cu 1 % para un volumen de disolución de plata N/10 de 10 mls, y 1 gota de murexida y 1 gota de SO_4Cu al 1 % para el mismo volumen de plata N/100. La disolución preparada de esta forma es de color violeta. A continuación se procede a valorar por adición de la disolución de SCN^- desde la bureta. El precipitado se tiñe desde el principio de violeta y permanece de este color durante toda la volumetría. El viraje consiste en que el precipitado cambia de violeta-rosáceo a naranja, expulsándose colorante al medio que toma color naranja muy débil, debido a que parte de la murexida expulsada está formando el complejo cobre-murexida.

La acidez máxima en que se puede hacer esta volumetría, obteniendo cambios bruscos y definidos, es la correspondiente a un medio 0,4 N en ácido nítrico.

Como siempre indicamos y ya es habitual en las precipitaciones con indicadores de adsorción, debe mantenerse una fuerte y constante agitación durante toda la volumetría para apreciar en toda su extensión los fenómenos indicados.

En la tabla n.º V hemos reseñado todos los detalles de esta valoración.

TABLA NUM. V

Dis. de murexida gotas	Dis. de SO ₄ Cu 1% gotas	Dis. de NO ₂ Ag mls	Dis. de SCNK mls	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox.
		N/10 f=0,9960	N/10 f=0,9969			
1	1	1	0,99	0,0107	0,0107	0,00
2	1	2	1,99	0,0214	0,0214	0,00
2	1	5	4,97	0,0537	0,0533	-0,75
3	2	10	9,95	0,1074	0,1070	-0,40
4	2	15	14,95	0,1611	0,1607	-0,25
5	3	20	19,92	0,2149	0,2141	-0,35
6	4	25	24,95	0,2686	0,2683	-0,10
		N/100 f=0,9960	N/100 f=0,9969	grs x 10	grs x 10	
1	1	2	1,99	0,0214	0,0214	0,00
1	1	5	4,97	0,0537	0,0533	-0,75
1	1	10	9,95	0,1074	0,1070	-0,40
2	2	15	14,92	0,1611	0,1604	-0,45
2	2	20	19,95	0,2149	0,2145	-0,20
3	3	25	24,97	0,2686	0,2687	-0,05

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de SCNK N/10.—Id., íd.

Disolución de violeta de pirocatecol al 0,1 %.—Se prepara disolviendo 0,1 grs de violeta de pirocatecol en agua bidestilada hasta completar el volumen de 100 mls.

Procedimiento

VALORACIÓN DE SCN^- CON Ag^+ . INDICADOR VIOLETA DE PIROCATECOL

Se colocan 10 mls de disolución N/10 de SCN^- en un vaso de precipitados y se le añaden 3 gotas de violeta de pirocatecol al 0,1 % y 8-10 gotas de disolución de hidróxido sódico N/50. El líquido queda en fase homogénea de color violeta. Al ir añadiendo el reactivo NO_3Ag N/10 el precipitado no se tiñe, y el medio va tomando coloración amarilla hasta que domina este color. El cambio consiste en que el precipitado se tiñe de gris azulado y el líquido sobrenadante queda incoloro.

Esta volumetría es imprescindible hacerla en medio alcalino, y hay que operar a un pH 9; pero una alcalinidad superior no perjudica.

En la tabla n.º VI están reseñados los detalles prácticos de estas volumetrías.

VALORACION DE Ag^+ CON SCN^- . INDICADOR VIOLETA DE PIROCATECOL

A la disolución de Ag^+ colocada en un vaso de precipitados se le añade el indicador constituido por 8-10 gotas de disolución acuosa de violeta de pirocatecol al 0,1 % para un volumen de 10 mls de plata N/10.

La disolución preparada de esta manera es de color amarillo. Seguidamente se añade disolución de SCNK N/10 desde la bureta, el precipitado de SCNAg formado se tiñe de azul pero el líquido continúa amarillo; cerca del punto de equivalencia el precipitado adquiere coloración verdosa y el líquido sobrenadante es prácticamente incoloro. El viraje es que el precipitado se decolora por expulsión del colorante al medio en su forma amarilla. El cambio se observa mucho mejor en el conjunto agitado pues es de verde sucio a amarillo.

En la tabla n.º VI están reseñados los resultados medios obtenidos en cada experiencia, y demás detalles de estas valoraciones. Se recomienda operar a la acidez que dejan las disoluciones que se utilizan aunque es factible de realizar esta volumetría hasta un pH 1-2.

TABLA NUM. VI

Dis. de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de violeta pirocatecol 0,1 % gotas	Dis. de NO ₃ Ag mls	Dis. de SCNK mls	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox.
—	2	1	0,99	0,0107	0,0107	0,00
—	3	2	1,99	0,0214	0,0214	0,00
—	5	5	4,98	0,0537	0,0535	—0,35
—	9	10	9,95	0,1074	0,1070	—0,40
—	12	15	14,92	0,1611	0,1604	—0,45
—	16	20	19,92	0,2149	0,2141	—0,35
—	18	25	24,92	0,2686	0,2680	—0,20
1	9	10	9,95	0,1074	0,1070	—0,40
3	9	10	9,96	0,1074	0,1071	—0,30
4	9	10	9,99	0,1074	0,1074	0,00
5	9	10	10,00	0,1074	0,1075	+0,10

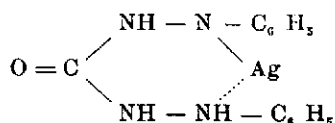
TABLA NUM. VII

Dis. de NaOH N/50 gotas	Dis. de violeta pirocatecol 0,1 ‰ gotas	Dis. de SCNK mls	Dis. de NO ₃ Ag mls	SCN ⁺ puesto	SCN ⁻ encontrado	Error aprox.
		N/10 f=0,9969	N/10 f=0,9960	grs	grs	
4	1	1	1,00	0,0058	0,0058	0,00
6	1	2	2,02	0,0116	0,0117	+0,90
8	2	5	5,02	0,0290	0,0290	0,00
10	3	10	10,02	0,0579	0,0579	0,00
12	4	15	15,05	0,0869	0,0870	+0,10
14	5	20	20,10	0,1158	0,1162	+0,35
16	5	25	25,05	0,1448	0,1450	+0,10

IV

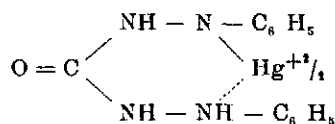
EMPLEO DEL SISTEMA INDICADOR Hg^{+2} -DIFENILCARBACIDA EN LA DETERMINACION DE $[Fe(CN)_6]^{-4}$ CON Ag^+

El empleo de la difenilcarbácida como indicador de adsorción en argentometría fue dado a conocer por Chirnoaga (7) en las valoraciones de haluros aislados, sólo factibles si se efectúan en medio neutro. En tales condiciones se forma cuando ha precipitado todo el haluro, el conocido quelato



causante del viraje del indicador. Pero la gran solubilidad de este quelato en medios ácido —aun sobre la superficie de la red— imposibilita el uso de este indicador en dicho medio ácido.

Trabajos efectuados en estos Laboratorios (8) sacaron aplicación de la mayor insolubilidad del quelato mercúrico



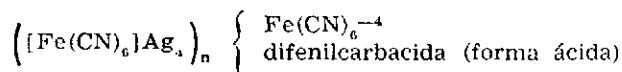
en medio ácido, y permitieron utilizar esta especie como indicador en las argentometrías de los haluros aislados y de sus mezclas. Con la característica de su gran ácido-resistencia. Así pues lo que en realidad se emplea es el sistema Hg^{+2} -difenilcarbácida, constituido principalmente por la carbácida y una pequeña cantidad de iones Hg^{+2} .

Por todo lo expuesto y dado el escaso número de indicadores de adsorción que figuran en la bibliografía para la valoración de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ con Ag^+ , nos pareció de gran interés tanto teórico como práctico el intentar la posibilidad de la determinación argentométrica del ión hexacianoferrato (II) con el sistema indicador Hg^{+2} -difenilcarbácida que tan buenos resultados ha dado en las volumetrías de los haluros. Efectivamente, y tal como se había previsto el sistema indicador señalado se nos reveló como excelente para la volumetría de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ con Ag^+ .

La explicación del modo de funcionar del sistema indicador que nos ocupa es la siguiente:

Cuando en la valoración de una muestra de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, en presencia de unas gotas del sistema Hg^{+2} -difenilcarbácida, y verificándola en medio ácido, se añade disolución de nitrato de plata, se forman las micelas $([\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_x)_n$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Estas, sólo pueden retener, en mayor o menor proporción, a la forma ácida AH del indicador por fuerzas de van der Waals; ya que en ello no existe oposición electrostática alguna, por ser el compuesto orgánico en su conjunto una molécula eléctricamente neutra. Esta adsorción aumenta conforme nos vamos aproximando al punto de equivalencia.

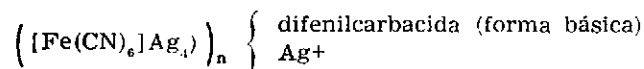
Es decir, el cuerpo ferrocianuro da origen por la adsorción de los $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y de la difenilcarbácida al complejo micelar



La adsorción de los iones mercúricos, que han sido introducidos como Cl_2Hg , no se produce sustancialmente antes de la total precipitación de los $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, pues hasta entonces la $|\text{Hg}^{+2}|$ en el medio es muy pequeña dado que el Cl_2Hg es una sal muy poco disociada, y el ferrocianuro mercúrico tiene escasa solubilidad.

Al llegar al punto de equivalencia, los iones Ag^+ entonces dominantes, motivan la adsorción de la forma básica A^- de la difenilcarbácida de la que ya se encontraba una pequeña parte adsorbida en su forma ácida AH. Y se produce así la consiguiente expulsión de protones a la fase líquida.

Pero a su vez los iones Ag^+ desplazan al mercurio del Cl_2Hg para precipitar el ClAg , y estos iones Ag^{+2} que quedan libres se adsorben sobre el complejo.



y forman el quelato mercuríco de color azul-violeta sobre la superficie de la red del ferrocianuro de plata. Con lo que se produce el viraje al correspondiente color azul-violeta del quelón.

Aunque los iones Ag^+ que quedan en exceso son adsorbidos también en la superficie de la red, esta fijación no requiere expulsión alguna de los Hg^{+2} . Pues éstos no se encuentran libres sino formando un quelato mucho más estable que el de la plata, y por tratarse de una molécula sin carga eléctrica no experimenta repulsión alguna por parte de los Ag^+ .

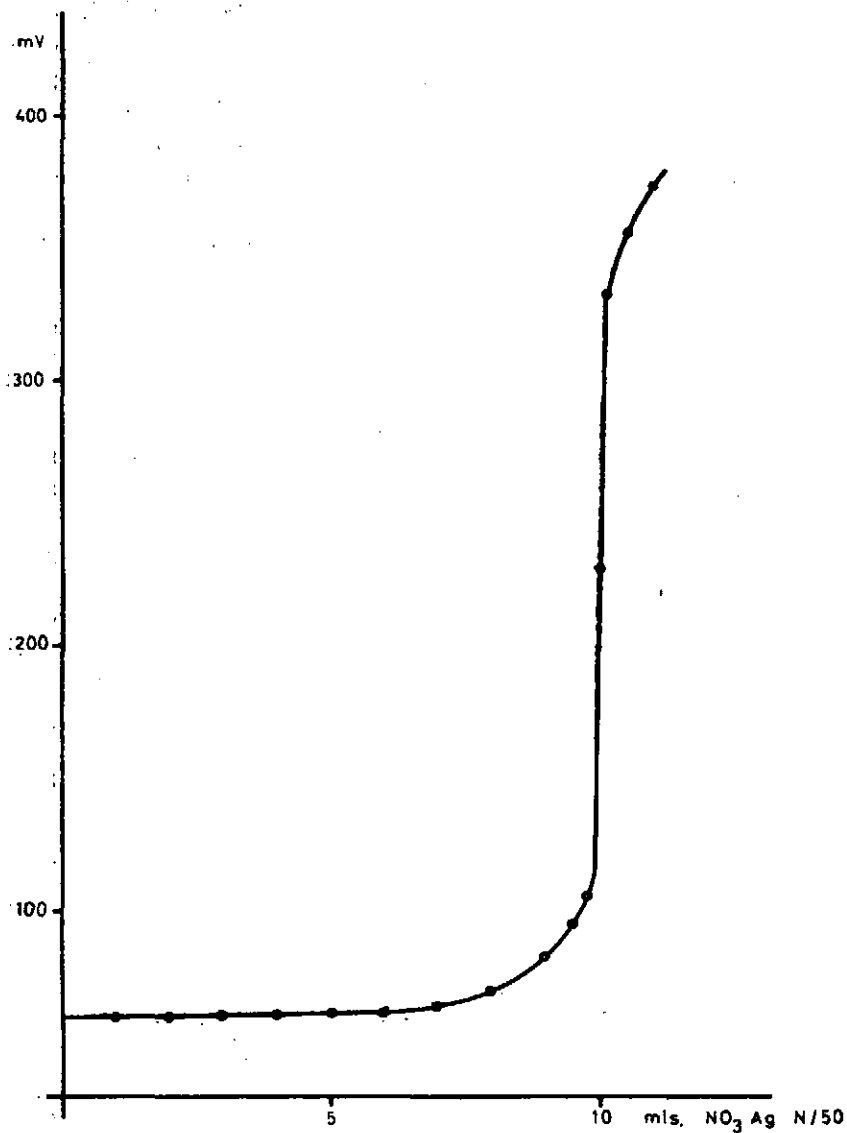
Cabe la posibilidad de que el mercurio, sino en la forma Hg^{+2} libres, se encuentre en la superficie de la red con la anterioridad al punto de equivalencia, pero en la forma Cl_2Hg . El mecanismo del viraje del sistema indicador *Hg⁺²-difenilcarbácida* sería el mismo.

El sistema indicador *Hg⁺²-difenilcarbácida* se comporta exclusivamente según un mecanismo ácido-base, pero en el que la neutralización de la forma básica del indicador es producida no por los Ag^+ sino por otro «ácido Lewis» extraño al de la red: los iones Hg^{+2} .

Hemos seguido potenciométricamente —con electrodo de platino— frente al de calomelanos saturado la evolución del potencial redox en la precipitación de 10 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}$, N/50 a los que se añade 6 gotas de Cl_2Hg N/100 y 5 gotas de difenilcarbácida al 1%. Como puede observarse en la curva de la figura 5 el potencial se mantiene casi constante durante la volumetría, pero al llegar al punto de equivalencia se produce el brusco salto de potencial debido a la desaparición de los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, al quedar precipitados como ferrocianuro de plata, y quedar iones Ag^+ en exceso.

Respecto a esta potenciometría es preciso hacer resaltar el hecho de la gran uniformidad de la curva, que al igual que en las argentometrías de los haluros-iones se obtiene con gran comodidad y rapidez en las estabilizaciones.

Por tal causa y aunque de ello no nos hemos ocupado en esta Memoria anticiparemos que en presencia de una pequeña cantidad del sistema indicador *Hg⁺²-difenilcarbácida* se pueden realizar volumetrías potenciométricas de los iones Ag^+ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, de interés práctico.



10 mls. $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Na}_4 \text{ N}/50 + 6 \text{ gotas } \text{NO}_3 \text{ H } \text{ N}/100 + 2 \text{ gotas } \text{Cl}_2 \text{ Hg } \text{ N}/100 + 5 \text{ gotas } \text{difenilcarbocida } 1\%$

Fig. 5

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 5

10 mls $[\text{Fe}(\text{CNN}_6)]\text{Na}_4$ N/50
 6 gotas NO_3H N/100
 2 gotas Cl_2Hg N/100
 5 gotas difenilcarbocida 1 %

NO_3Ag N/50 mls	mV
0,00	60
1,00	60
2,00	60
3,00	60
4,00	60
5,00	60
6,00	62
7,00	64
8,00	70
9,00	82
9,50	96
9,80	106
10,00	230
10,10	334
10,50	356
11,00	374

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/50.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4$ N/10 y N/50.—Contrastada contra disolución de MnO_4K . La N/50 se prepara por dilución de la anterior

Disolución de Cl_2Hg N/100.—Preparada disolviendo 1,375 grs de la sal en 1.000 mls de agua bidestilada.

Disolución de difenilcarbácida al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr de difenilcarbácida en alcohol de 95° hasta completar 100 mls.

Disolución de NO_3H y N/10 y N/100.

Procedimiento

VALORACIÓN DE $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ CON Ag^+ . INDICADOR Hg^{+2} -DIFENILCARBACIDA

A la disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_4$ colocada en el vaso se le añade el indicador constituido por 7 gotas de difenilcarbácida al 1 % y 4 gotas de Cl_2Hg N/100 y finalmente 4 gotas de NO_3H N/10 para un volumen de 10 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ N/10 y 5 gotas de difenilcarbácida al 1 % y 2 gotas de NO_3H N/100 para el mismo volumen de 10 mls de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ N/50. Las muestras así preparadas son incoloras.

Seguidamente se procede a la valoración con nitrato de plata. Al ir añadiendo ión Ag^+ desde la bureta el conjunto aparece blanco lechoso permaneciendo uniforme a lo largo de toda la valoración. Al quedar en contacto la gota de reactivo con el conjunto de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_4$ que se está formando aparece fuerte estela violeta que desaparece por agitación. El viraje consiste en que el precipitado cambia a violeta débil, quedando incoloro el líquido sobrenadante.

Conviene resguardarse en todas estas argentometrías con el sistema Hg^{+2} -difenilcarbácida de una luz muy intensa; en nuestros trabajos hemos realizado las valoraciones bajo tubos neón, aunque se pueden efectuar a la luz natural con tal de evitar la luz solar intensa.

Con las disoluciones N/50 es conveniente añadir 2 ó 3 grs de NO_3K para un volumen de muestra de 10 mls de $[Fe(CN)_6]Na_4$ para poder apreciar mejor los fenómenos indicados.

En la tabla n.º VIII se incluyen los resultados medios obtenidos en cada experiencia.

TABLA NUM. VIII

Dis. de NO_3H N/10 gotas	Dis. de difenil carbácida 1% gotas	Dis. de Cl_2Hg N/100 gotas	Dis. de $[Fe(CN)_6]Na_4$ mls	Dis. de NO_3Ag mls	$[Fe(CN)_6]^{-4}$ pueslo	$[Fe(CN)_6]^{-4}$ encontrado	Error aprox. %
			N/10 f=1,0050	N/10 f=1,0000	grs	grs	
1	2	1	1	1,01	0,0053	0,0053	0,00
1	2	1	2	2,01	0,0106	0,0106	0,00
3	4	2	5	5,04	0,0266	0,0267	+0,40
4	7	4	10	10,07	0,0532	0,0533	+0,20
5	8	6	15	15,10	0,0789	0,0798	0,00
7	12	8	20	20,10	0,1064	0,1064	0,00
8	14	10	25	25,15	0,1330	0,1333	0,20
			N/50 f=1,0050	N/10 f=1,0000	grs x 5	grs x 5	
2	1	1	2	2,02	0,0106	0,0107	+0,95
2	3	2	5	5,05	0,0266	0,0267	+0,40
4	5	3	10	10,07	0,0532	0,0533	+0,20
8	8	5	20	20,15	0,1064	0,1068	+0,40



V

EMPLEO DE LOS INDICADORES MUREXIDA Y VIOLETA
PIROCATEROL EN LA DETERMINACION DE Ag^+ con
 $[Fe(CN)_6]^{-4}$

Los indicadores murexida y violeta de pirocaterol típicos de pM en edtametría, que según hemos dado cuenta conducen a excelentes resultados en las determinaciones argentométricas de los SCN^- , los hemos utilizado también en la valoración de Ag^+ con hexacianoferrato (II). Obteniendo igualmente en este caso virajes bruscos y cortantes.

Pero la naturaleza del viraje que prácticamente se utiliza en el caso de la precipitación de los Ag^+ con $[Fe(CN)_6]^{-4}$ no es igual a la descrita con los SCN^- . Ya que responde a otros efectos.

En primer término, y con la murexida, por ejemplo, el *cuero plata* del ferrocianuro de plata se tiñe al principio con el color rosa-violeta que a la acidez existente es el correspondiente a la especie Ag : *murexida*, en esas condiciones (*).

Y con el otro colorante adquiere la red la tonalidad amarilla debido asimismo a la formación del compuesto Ag : *violeta pirocatecol*.

Cuando se prosigue la volumetría, deberían ser descompuestas estas especies, y expulsados los colorantes al medio al llegar al punto de equivalencia, de acuerdo con la teoría clásica de los indicadores de adsorción. Pero, estos colorantes *sólo inapreciablemente* pasan a la fase líquida cuando existe un exceso de $[Fe(CN)_6]^{-4}$; ya que se comportan de una manera similar a la de todos conocida del indicador fenosafranina. Es decir, de virajes en superficie.

(*) El color rosa-violeta es el que corresponde a esta especie al pH ácido a que se hace la volumetría. Porque con menor acidez sería violeta o incluso azul-violeta.

Sin embargo, la causa del viraje final o azul o azul verdoso utilizables, tanto con uno, como con el otro de los dos indicadores que estamos considerando, estriba en un proceso secundario que tiene lugar.

En efecto este color azul que adquiere el hexacianoferrato (II) de plata se debe a una parcial y rápida descomposición de los ferrocianuro-iones que quedan en exceso sobre la superficie del precipitado, cuando ya se ha operado la precipitación total de los Ag^+ . Interviene en esta descomposición la presencia del ácido nítrico y la acción de la luz. Y por tal fotólisis queda Fe^{+3} libres, que no por insignificantes en cantidad dejan de ser registrados por su sensible reacción con los $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Reacción aun más exaltada en sensibilidad por realizarse sobre la capa de adsorción.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}^4$ N/10.—Contrastada y preparada como ya hemos indicado.

Disolución saturada de murexida.—Preparada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de NO_3H 1 N.

Procedimiento

VALORACIÓN DE Ag^+ CON $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-4$. INDICADOR MUREXIDA

La muestra de NO_3Ag N/10 colocada en un vaso de precipitado se le añade 2 gotas de ácido nítrico 1 N y 2 gotas de disolución saturada de murexida para un volumen de 10 mls. La disolución preparada de esta forma es de color rosa.

Al ir añadiendo desde la bureta disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}^4$ N/10, el precipitado formado se tiñe de rosa con las primeras gotas de reactivo. El viraje consiste en que el precipitado cambia de rosa a azul y el líquido sobrenadante queda incoloro.

La resistencia máxima de acidez tolerada es la correspondiente a un medio 0,2 N en ácido nítrico.

Respecto a las condiciones de la volumetría hemos de advertir que como es ya habitual en todas las volumetrías con indicadores de adsorción debe mantenerse una agitación constante y enérgica, sobre todo cerca del punto de equivalencia.

Los resultados analíticos obtenidos se consignan en la tabla n.º IX.

TABLA NUM. IX

Dis. de NO ₂ H IN gotas	Dis. de murexida gotas	Dis. de NO ₂ Ag mls	Dis. de Fe(CN) ₆ Na ₄ mls	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox. %
		N/10 f=1,0000	N/10 f=1,0050			
1	1	1	1	0,0107	0,0108	+0,95
1	1	2	1,99	0,0215	0,0215	0,00
1	1	5	4,98	0,0539	0,0539	0,00
2	2	10	10,00	0,1078	0,1084	+0,60
2	3	15	15,00	0,1617	0,1626	+0,60
3	4	20	20,05	0,2157	0,2173	+0,80
3	4	25	25,00	0,2695	0,2709	+0,55

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10.—Contrastada como ya hemos indicado.

Disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_4$ N/10.—Id., íd.

Disolución de violeta de pirocatecol al 0,1 %.—Preparada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de NO_3H 1 N.

Procedimiento

A 10 mls de NO_3Ag N/10 colocados en el vaso se le añaden el indicador constituido por 2 gotas de violeta de pirocatecol al 0,1 % y finalmente 2 gotas de NO_3H 1 N. La disolución queda de color amarillo.

Al ir añadiendo disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_4$ N/10 al precipitado formado se tiñe de amarillo pálido y en el transcurso de la volumetría toma color verdoso y cambia finalmente a azul verde.

La máxima resistencia a la acidez es la correspondiente a un medio 0,2 N en ácido nítrico.

En la tabla n.º X están reseñados los valores medios obtenidos en cada experiencia, y demás detalles prácticos de esta valoración.

TABLA NUM. X

Dis. de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de violeta pirocatecol 0,1 % gotas	Dis. de NO ₃ Ag mls	Dis. de Fe(CN) ₆ Na ₄ mls	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox.
		N/10 f=1,0000	N/10 f=1,0050			
1	1	1	1	0,0107	0,0108	+0,95
1	1	2	1,99	0,0215	0,0215	0,00
2	1	5	5,00	0,0539	0,0542	+0,60
2	2	10	10,02	0,1078	0,1086	+0,80
2	3	15	15,00	0,1617	0,1626	+0,60
3	4	20	20,00	0,2157	0,2168	+0,45
3	4	25	25,00	0,2695	0,2709	+0,45

EXPERIMENTAL

EMPLEO DE LA ERITROSINA-B EN LA DETERMINACION DE LA MEZCLA $I^- + SCN^-$ CON Ag^+

Las investigaciones que hemos presentado hasta ahora en esta Memoria, enfocadas hacia nuevas comprobaciones de la «teoría de la neutralización» de los indicadores en fase heterogénea, nos ha permitido demostrar que se ajustan a aquella, sobre las redes argénticas de los hexacianoferrato (II), nitropentacianoferrato (II) y tiocianato, lo mismo los indicadores de *tipo básico*, que los de *naturaleza ácida*. Y para completar estos estudios, procedía aplicar todo lo expuesto a las valoraciones de algunas mezclas que contuvieran entre otros alguno de los iones antedichos. De las ensayadas sólo damos cuenta de la de $I^- + SCN^-$, empleando como indicador la eritrosina-B, por reunir ciertas circunstancias que confirman experimentalmente nuestras hipótesis.

La determinación argentométrica de la mezcla $I^- + SCN^-$ con el colorante eritrosina-B es factible efectuarla, dado por una parte la diferencia entre los productos de solubilidad de los compuestos IAg y $SCNAg$, y por otra por la gran estabilidad de la especie Ag : *forma básica de la eritrosina*.

En efecto, si a una muestra de la mezcla $I^- + SCN^-$ en presencia del colorante ácido eritrosina-B ($AH \rightleftharpoons A^- + H^+$) la valoramos con Ag^+ , irá precipitando, como es lógico, la especie IAg más insoluble, que retendrá los iones I^- (propios de la red), formando los complejos micelares $(IAg)_n I^-$, que se opondrán a la entrada de los iones SCN^- y de la forma básica A^- del indicador, por repulsión culómbica. Pero no hay impedimento para que pueda ser adsorbido en mayor o menor proporción la forma ácida AH de carácter neutro. Por lo que el precipitado será prácticamente de color amarillo (color del ioduro de plata).

Al llegar al punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de yoduro puesta en la mezcla, y pues cuando ha precipitado todo el I^- como IAg , se produce un cambio en el color del precipitado que adquiere ahora la tonalidad cardenal. La aparición de tal tonalidad sobre el precipitado radica, como ya hemos indicado antes, en la formación del compuesto eritrosinato de plata sobre la superficie de la red. Lo que nos indica que en este momento, y dada la gran estabilidad de aquella especie —sobre todo en medio alcalino que es como efectuamos la valoración correspondiente al primer punto—, la actividad aun pequeñísima de iones Ag^+ presentes es lo suficiente para la formación de tal compuesto.

Si ahora, una vez sobrepasado el primer punto de equivalencia, se acidifica la muestra, la pequeñísima cantidad de la especie Ag : forma básica de la eritrosina formada, se descompone y el colorante vuelve a su forma ácida AH . Con lo que el precipitado recupera el color amarillo-rosado.

En este momento se continúa la adición del reactivo nitrato de plata y es ahora el SCN^- el que precipita, siendo similar el mecanismo de la reacción al caso del I^- descrito. Al llegar al punto estequiométrico correspondiente a los iones SCN^- , y pues cuando quedan en exceso los Ag^+ , se produce de nuevo la formación de la especie cardenal eritrosina de plata pero adsorbida sobre la superficie del $SCNAg$. Por lo que es factible observar también el segundo viraje.

Para generalizar estos conceptos teóricos, los hemos aplicado a la valoración con Ag^+ de la mezcla $I^- + Br^-$ en condiciones experimentales similares a las empleadas en la determinación de $I^- + SCN^-$ (dada la gran similitud que existe entre los productos de solubilidad de las especies $BrAg$ y $SCNAg$). Es decir, efectuándola en medio alcalino para la determinación correspondiente a los iones I^- y luego en medio ácido para la de los Br^- . Hemos obtenido muy buenos resultados, los cuales están reflejados en los correspondientes cuadros numéricos que se acompañan en la parte experimental.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10.—Preparada y contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de IK N/10.—Contrastada contra disolución de NO_3Ag N/10.

Disolución de SCNK N/10.—Id., íd.

Disolución de eritrosina-B al 0,2 %.—Preparada disolviendo 0,2 grs del indicador en agua bidestilada hasta completar un volumen de 100 mls.

Disolución de NaOH N y N/10.

Disolución de NO_3H N.

Procedimiento

VALORACIÓN DE LA MEZCLA $\text{I}^- + \text{SCN}^-$ CON Ag^+ . INDICADOR ERITROSINA-B

Las volumetrías realizadas se refieren a las mezclas de IK y SCNK ambas de concentraciones N/10.

Colocada en un vaso la mezcla de las disoluciones de I^- y SCN^- se les añaden el indicador constituido por 6 gotas de eritrosina-B al 0,2 % para un volumen de 10 mls de disolución equimolecular de los haluros. Seguidamente se le añade 0,2 mls de NaOH N/10. La muestra así preparada es de color rojo.

Al ir añadiendo disolución de NO_3Ag desde la bureta el conjunto adquiere color rojo-rosa, que va cambiando gradualmente al rosa en el transcurso de la valoración. En el punto de equivalencia correspondiente a la I^- puesto, el precipitado cambia bruscamente a rosa-violeta. En este momento se añade 0,3 mls de NO_3H 1 N, con lo que el conjunto cambia ahora de rosa-violeta a naranja débil.

Una vez que se ha añadido el ácido nítrico se continúa la volumetría. En el segundo punto de equivalencia correspondiente al SCN^- cambia el precipitado de rosa muy débil a rosa cardenal intenso.

El viraje correspondiente al I^- se aprecia mejor observándolo en el conjunto agitado.

El tono rosa-violeta que adquiere el conjunto cuando ha precipitado todo el I^- varía según la relación I^-/SCN^- existente en la mezcla, disminuyendo la intensidad de la tonalidad violeta si hay más tiocianato que yoduro.

En la tabla n.º XI indicamos los resultados medios obtenidos en cada experiencia y las distintas proporciones de I^- y SCN^- que se han valorado.

TABLA NUM. XI

Dis. de NaOH N/10 mls	Dis. de NO_2H 1N mls	Dis. de eritrosina B 0,2 % gotas	Dis. de IK mls	Dis. de $SCNK$ mls	Dis. de NO_2Ag mls para I^-	Dis. de NO_2Ag mls para SCN^-	Error aprox. % para I^-	Error aprox. % para SCN^-
			N/10 f=1,0020	N/10 f=1,0090	N/10 f=1,0000	N/10 f=1,0000		
0,1	2	6	10	1	10,00	1,00	-0,15	-0,80
0,1	2	7	10	2	10,00	2,00	-0,15	-0,90
0,3	0,5	8	10	5	10,02	5,02	0,00	-0,65
0,5	0,7	12	10	10	10,05	10,05	+0,30	-0,50
0,1	1,5	5	5	1	5,02	1,00	+0,30	-0,80
0,1	1	6	5	2	5,02	2,00	+0,30	-0,90
0,2	0,3	6	5	5	5,02	5,05	+0,30	0,00
0,5	1	7	5	10	5,05	10,00	+0,70	-0,85
1N								
1	2,5	4	2	5	2,01	5,05	+0,40	0,00
2	3,5	7	2	10	2,02	10,05	+0,80	-0,50
1	2,5	4	1	5	1,00	5,05	0,00	0,00
2,5	4	6	1	10	1,01	10,07	+0,80	-0,20



PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de IK N/10.—Id., id.

Disolución de BrK N/10.—Id., id.

Disolución de eritrosina-B al 0,2 %.—Preparada como ya hemos indicado.

Disolución de NaOH N y N/10.

Disolución de NO_3H N.

Procedimiento

VALORACIÓN DE LA MEZCLA $\text{I}^- + \text{Br}^-$ CON Ag^+ . INDICADOR ERITROSINA-B

Las volumetrías efectuadas corresponden a las mezclas de IK y BrK ambas de concentraciones N/10.

La mezcla de las disoluciones de I^- y Br^- se colocan en un vaso de precipitados y se les añade 12 gotas de eritrosina-B al 0,2 % para un volumen de 10 mls de disolución equimolecular de los 2 haluros. Seguidamente se agrega 0,2 mls de NaOH N/10. La muestra así preparada es de color rojo-rosa.

Cuando se añade disolución de NO_3Ag desde la bureta el conjunto agitado va gradualmente al color rosa. En el punto de equivalencia correspondiente a la cantidad de I^- puesta el precipitado vira bruscamente a rosa-violeta. Entonces se agrega 1 ml de NO_3H 1 N y el conjunto cambia de rosa-violeta a naranja-débil.

Después que se ha añadido el ácido nítrico se continúa la volumetría. El segundo punto de equivalencia correspondiente al Br^- se observa en que el precipitado cambia de rosa débil a rosa cardenal intenso, y el líquido queda incoloro.

Al igual que en la mezcla $\text{I}^- + \text{SCN}^-$, el viraje correspondiente al ioduro se observa mejor en el conjunto agitado y el color rosa-violeta correspondiente a este primer punto de equivalencia varía según la relación I^-/Br^- , disminuyendo la tonalidad violeta al aumentar la concentración de bromuro.

En la tabla n.º XII indicamos los resultados analíticos obtenidos.

TABLA NUM. XII

Dis. de NaOH N/10 mls	Dis. de NO_3H 1N mls	Dis. de eritrosina B 0,2 % gotas	Dis. de IK mls	Dis. de BrK mls	Dis. de NO_3Ag mls para l	Dis. de NO_3Ag mls para Br	Error aprox. % para l	Error aprox. % para Br
		N/10 f=1,0020	N/10 f=0,9980	N/10 f=1,0000	N/10 f=1,0000			
0,3	2	14	10	2	10,05	2,00	+0,30	+0,50
0,4	2	16	10	5	10,05	4,95	+0,30	-0,70
0,8	2	20	10	10	10,05	9,95	+0,30	-0,20
0,3	2	7	5	1	5,00	1,00	-0,15	+0,20
0,3	2	7	5	2	5,02	2,00	+0,30	+0,50
0,2	1	12	5	5	5,00	5,00	-0,15	+0,20
0,6	2	16	5	10	5,00	9,95	-0,15	-0,20
1N								
1,5	3	8	2	5	2,01	4,98	+0,40	0,00
2	4	8	2	10	2,02	9,98	+0,80	0,00

PARTE SEGUNDA

I

EL SISTEMA HEXACIANOFERRATO (III / HEXACIANOFE- RRATO (II) EN ARGENTOMETRIA

En un capítulo anterior se efectuó el estudio teórico acerca del comportamiento físico-químico de los procesos adsortivos que se originan sobre la red del hexacianoferrato (II) de plata tanto de los iones del agua —adsorción hidrolítica—, como los de otros colorantes indicadores que funcionan exclusivamente sobre la misma como pares ácido-base.

Para completar el estudio sobre el comportamiento de la red del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}$, respecto a los indicadores argentométricos, restaba realizar las investigaciones cuando en el curso de estas cianoferratometrías con los mismos se desarrollan en las superficies procesos, no del tipo ácido-base, sino redox.

Hasta ahora, las referencias que aparecen en la bibliografía sobre el empleo de los sistemas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ - *indicadores redox* en este tipo de valoraciones argentométricas no es muy extenso. Y todavía son menos conocidos, desde el punto de vista teórico, los procesos que en las mismas tienen lugar. Sobre todo en lo que concierne a las acciones adsortivas de los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ y de los colorantes indicadores sobre la superficie del ferrocianuro de plata formado.

Solamente G. Guillén (9), en su tesis doctoral, efectuada en estos mismos Laboratorios, introduce los primeros conceptos de la oxi-adsorción sobre la red del hexacianoferrato (II) de plata. Para lo que emplea el sistema indicador $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ - *tetrabase* en la valoración de Ag^+ con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$.

Por todo lo expuesto, nos pareció de sumo interés, para esclarecer totalmente los procesos que en las mismas tienen lugar, emprender en primer término las investigaciones pertinentes acerca de las evoluciones que

experimenta el potencial redox en el curso de las precipitaciones de los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ con Ag^+ y a la inversa, en presencia de cantidades variables de iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$.

Este estudio lo hemos realizado, como siempre, por vía potenciométrica empleando como electrodo indicador el de platino.

Las curvas de la figura 6 siguen las variaciones de potencial en el curso de las precipitaciones de 10 mls de disolución de nitrato de plata N/50, en presencia de 2 gotas de ferricianuro potásico al 0,2 %, con disoluciones de hexacianoferrato (II) de sodio; que se diferencia entre sí por la antigüedad en su preparación.

Las curvas 1 y 3 de esta figura se realizaron precipitando los iones Ag^+ con una disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}$, muy antiguo. Y difieren sustancialmente entre sí en la acidez que encierran. Así la curva 1 se efectúa al pH propio de las disoluciones y la curva 3 adicionando 5 mls de SO_4H_2 1 M.

En cambio, en la curva 2 la disolución de ferrocianuro sódico empleada había sido preparada recientemente aunque se la sometió durante 2 horas al efecto de una luz intensa.

Las curvas de la citada figura 6 muestran una elevación del potencial, muy marcado en la curva 1 (que corresponde a la precipitación con el ferrocianuro «viejo»), que es consecuencia del aumento en la actividad de ferricianuro cuando el ferrocianuro, que como impureza le contiene, se va dejando caer sobre la disolución de Ag^+ .

La subida del potencial es así una lógica deducción del aumento de la relación $|\text{[Fe}(\text{CN})_6]^{-3}| / |\text{[Fe}(\text{CN})_6]^{-4}|$, de acuerdo con la teoría clásica de los potenciales.

Por ello al llegar al punto de equivalencia y producirse la total precipitación de los Ag^+ , el exceso de iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ que hay ahora libres determinarán la gran caída de potencial que se observa, sobre todo en las curvas 1 y 2 realizadas en medios débilmente ácidos (el propio de las disoluciones de NO_3Ag).

Pero si las curvas de precipitación directa de los iones Ag^+ con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ no presentan nada nuevo, si se obtienen resultados inéditos en las precipitaciones inversas de ferrocianuro sódico con disolución de nitrato de plata N/50 en presencia de algo de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ como impureza o añadido. Así se obtienen las curvas de las figuras 7 y 8 que se diferencian precisamente en la cantidad de ferricianuro.

La curva 1 de la figura 7 sólo lleva los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ que puede tener como impureza una disolución reciente de ferrocianuro sódico. La curva 2 de la misma figura correspondiente a una disolución de ferrocianuro muy antigua. Y la curva de la figura 8 representa una disolución de

ferrocianuro reciente a la que se le añade directamente 2 gotas de ferrocianuro potásico al 0,2 %.

Al ir agregando iones Ag^+ , va elevándose gradualmente el potencial (tramo AB) porque crece la relación $|\text{[Fe(CN)}_6\text{]}^{-3}| / |\text{[Fe(CN)}_6\text{]}^{-4}|$ como consecuencia de la continua retirada de iones $[\text{Fe(CN)}_6]^{-4}$ al ser precipitados como ferrocianuro de plata.

Llega un momento en la potenciometría, en las proximidades del punto de equivalencia, en el que por haber precipitado casi todo el $[\text{Fe(CN)}_6]^{-4}$ aquella relación aumenta enormemente; lo que motiva el ascenso brusco del potencial (tramo BC). Pero cuando se prosigue después la adición de más Ag^+ se provoca ahora un descenso del potencial (tramo CD) como consecuencia de la precipitación de los iones $[\text{Fe(NC)}_6]^{-3}$ como ferricianuro de plata, dada la gran insolubilidad de esta especie.

Si se continúa añadiendo más Ag^+ el potencial vuelve a subir de nuevo, aunque no se debe ya al incremento de la relación de actividades señaladas sino al aumento de la *actividad* de los Ag^+ . Y es por esta causa, que el nivel redox que ahora se alcanza, como puede observarse, es el de ≈ 400 mV. respecto al electrodo de calomelanos saturado, correspondiente al potencial del medio en presencia de los iones Ag^+ en exceso.

Los *pozos* o *depresiones*, motivados por la razón señalada, se reproducen igualmente en la curva 2 de la figura 7 y en la figura 8, que se diferencian entre sí por la concentración de ferricianuro creciente en ese orden. Por lo que el nivel de altura máxima de la gráfica de la figura 8 (mayor actividad en $[\text{Fe(CN)}_6]^{-3}$) es muy superior al de las otras curvas. Siendo el del ferrocianuro «viejo» que sigue en cuantía al anterior, en cuanto al contenido de ferricianuro, el que alcanza el potencial redox máximo intermedio. Y en último término se sitúa el del ferrocianuro reciente (curva 1), con mínima cantidad de esta impureza.

La igualdad de niveles máximos del primer y último tramo de la curva 2 es solamente fortuita. Como se comprueba comparando entre sí esta gráfica con la de la figura 8.

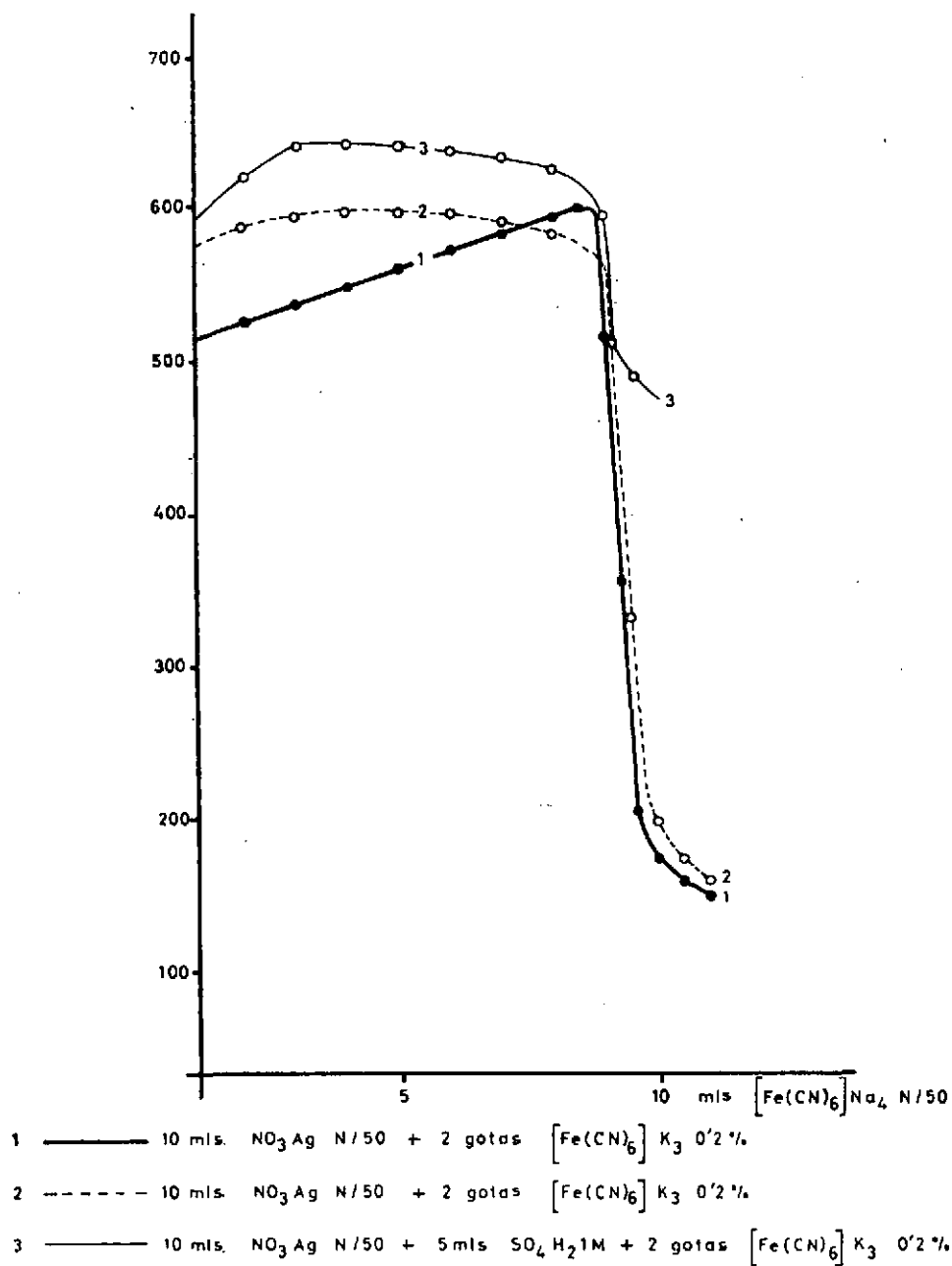


Fig. 6

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 6

Curva 1

10 mls NO_3Ag N/50
2 gotas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ 0,2 %

$\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}_4$ N/50 mls	mV
1,00	514
2,00	526
3,00	540
4,00	550
5,00	560
6,00	574
7,00	584
8,00	594
8,50	600
9,00	520
9,50	266
10,00	184
10,50	162

Curva 2

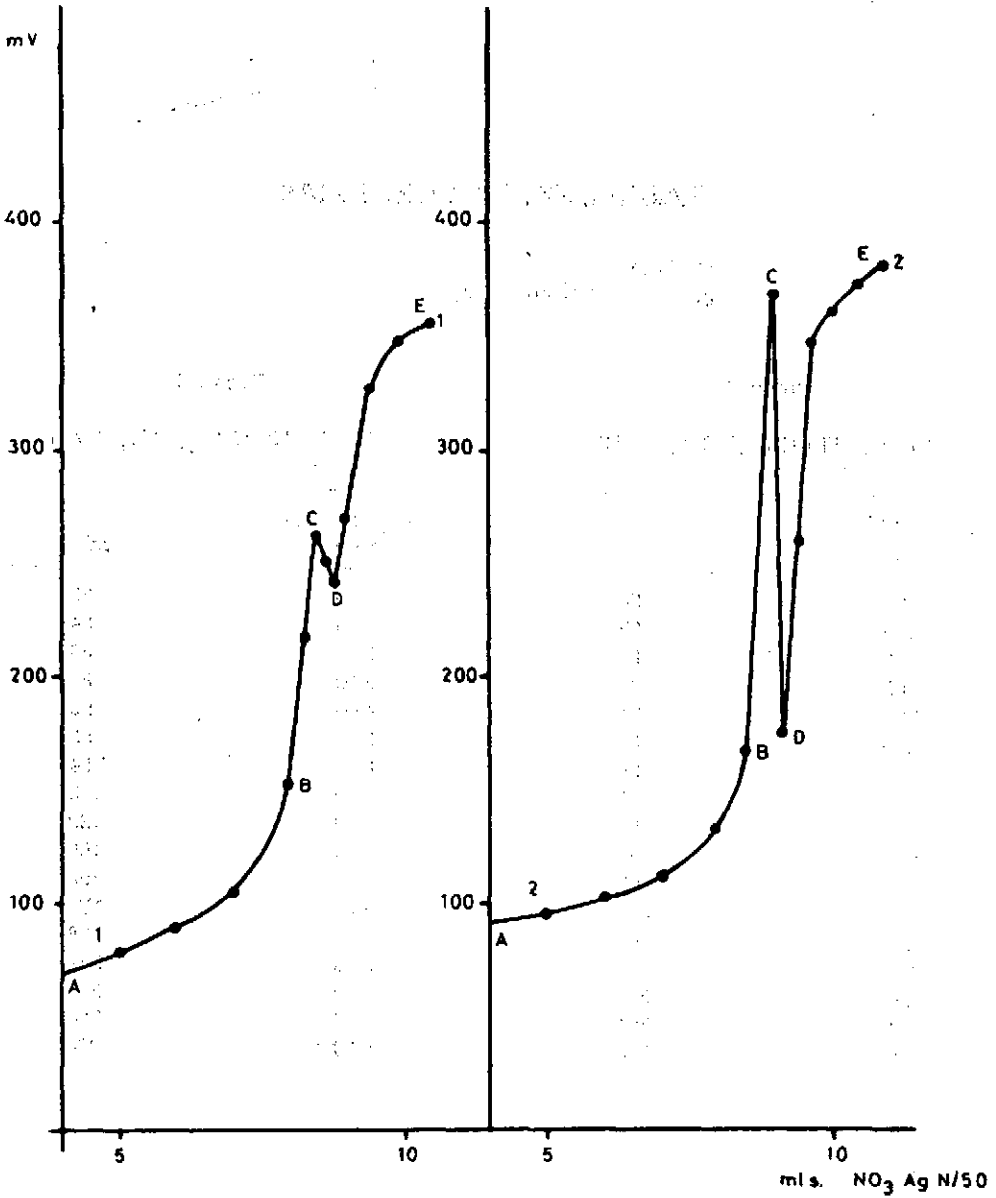
10 mls NO_3Ag N/50
2 gotas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ 0,2 %

$\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}_4$ N/50 mls	mV
1,00	574
2,00	584
3,00	588
4,00	600
5,00	598
6,00	594
7,00	590
8,00	584
8,50	580
9,00	542
9,50	332
10,00	200
10,50	178

Curva 3

10 mls NO_3Ag N/50
5 mls SO_4H_2 1 M
2 gotas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ 0,2 %

$\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Na}_4$ N/50 mls	mV
1,00	598
2,00	622
3,00	644
4,00	642
5,00	640
6,00	638
7,00	634
8,00	628
9,00	540
9,00	508
9,60	492
10,00	478
10,20	470
10,50	466



10 mls $[Fe(CN)_6] Na_4$ N/50

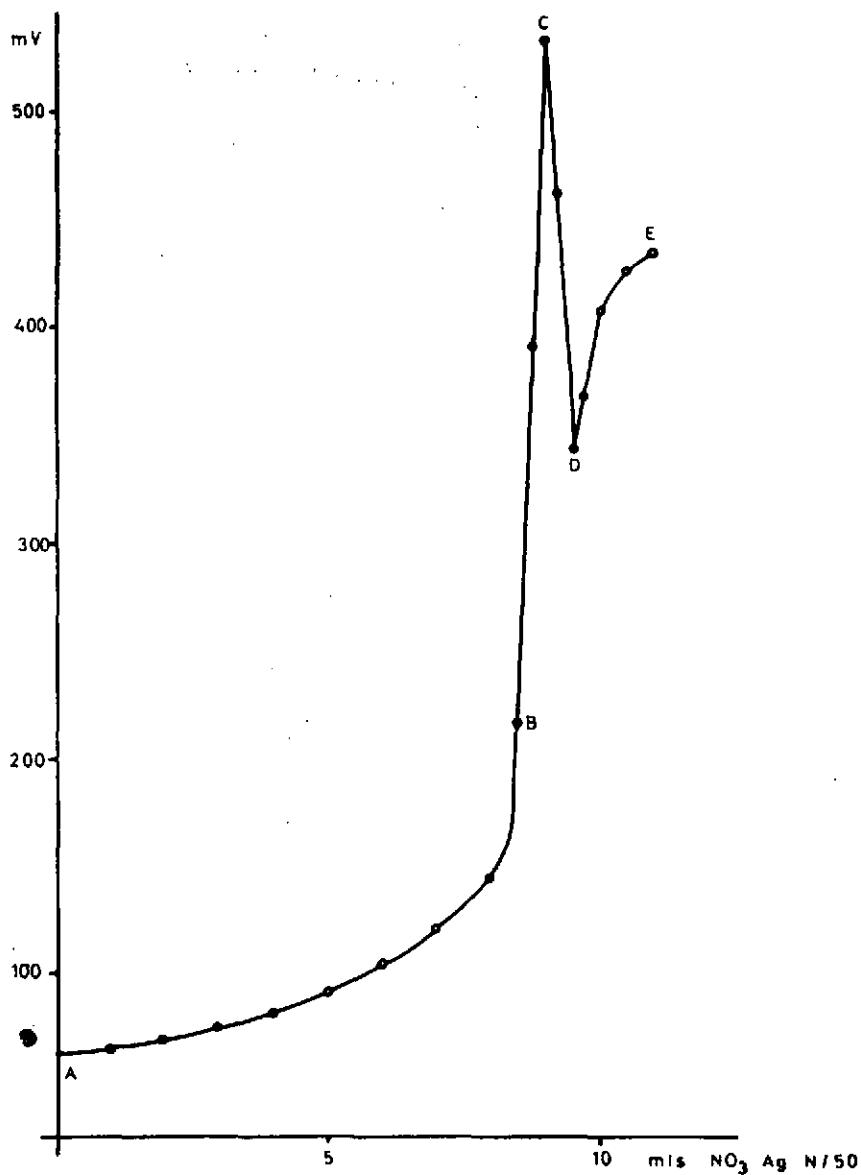
Fig 7



TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 7

Curva 1		Curva 2	
10 mls $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4 \text{N}/50$		10 mls $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4 \text{N}/50$	
$\text{NO}_3\text{Ag N}/50$ mls	mV	$\text{NO}_3\text{Ag N}/50$ mls	mV
0,00	58	0,00	82
1,00	62	1,00	84
2,00	66	2,00	86
3,00	70	3,00	88
4,00	74	4,00	92
5,00	82	5,00	98
6,00	90	6,00	104
7,00	106	7,00	112
8,00	154	8,00	132
8,30	220	8,50	166
8,50	262	9,00	362
8,70	250	9,20	172
8,80	240	9,40	258
9,00	720	9,70	344
9,40	328	10,00	358
10,00	354	10,20	364
10,50	358	10,50	370



10 ml_s $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4 \text{N}/50 + 2 \text{ gotas } [\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_3 \text{ 0'2 \%}$

Fig 8

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 8

10 mls $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4 \text{ N/50}$
 2 gotas $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_3 \text{ 0,2 \%}$

$\text{NO}_3\text{Ag N/50}$ mls	mV
0,00	62
1,00	64
2,00	70
3,00	74
4,00	82
5,00	90
6,00	104
7,00	120
8,00	146
8,50	216
8,70	390
9,00	534
9,20	462
9,50	340
9,70	368
10,00	408
10,50	426

PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas potenciométricas de este capítulo han sido realizadas en un potenciómetro Philips modelo GM 4494. Y hemos utilizado como electrodo indicador el electrodo de platino, y como electrodo de comparación el de calomelanos saturado.

Se ha empleado un agitador magnético Metrohm para trabajar con una agitación constante y uniforme.

Para mayor claridad, vamos a considerar sucesivamente la técnica empleada en cada una de estas gráficas.

Características de la figura 6

A 10 mls de NO_3Ag N/50 se le añaden 2 gotas de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$ al 0,2% (curvas 1 y 2), y se espera hasta que se estabilice el potencial. Después, se procede a la adición del reactivo precipitante $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_4$ N/50 desde la bureta. Y para cada lectura también hemos dejado el tiempo necesario hasta obtener potenciales constantes.

Las curvas 1 y 2 se diferencian únicamente en la naturaleza de la disolución de hexacianoferrato (II) de sodio empleada. Así, la curva 1 corresponde a una disolución de ferrocianuro que ha sido preparada 30-40 días antes de ser usada; y el de la curva 2 es de preparación reciente, pero al que se ha sometido previamente a los efectos de una luz intensa durante 2 horas.

La curva 3 es, cuando realizamos la precipitación en medio ácido. Para lo cual a 10 mls de NO_3Ag N/50 se le añade 5 mls de SO_4H_2 1 M y después 2 gotas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ al 0,2 %. Y hemos usado como precipitante disolución de ferrocianuro sódico antiguo.

Características de la figura 7

Estas gráficas corresponden a la precipitación de 10 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_4$ N/50 con NO_3Ag N/50.

La diferencia entre las curvas 1 y 2 está en la *antigüedad* de las disoluciones de ferrocianuro empleadas. Como ya hemos indicado en el caso anterior, la curva 1 está hecha con ferrocianuro reciente y la curva 2 con el antiguo.

Como el primer tramo de estas potenciometrías sólo nos muestran un aumento gradual del potencial, no los hemos incluido en las gráficas, para que de esta manera resalten más los fenómenos que estudiamos.

También hemos de indicar que en cada lectura se ha dejado el tiempo necesario hasta que se estabilice el potencial.

Características de la figura 8

La curva de esta figura representa la argentometría de una disolución reciente de hexacianoferrato (II) de sodio al que se le ha añadido $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. Así a 10 mls de disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Na}_4$ se le añaden 2 gotas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ al 0,2 %, y se precipita con NO_3Ag N/50.

Como en los casos anteriores los potenciales de cada lectura se han tomado después de dejar el tiempo necesario hasta obtener valores constantes.

II

EMPLEO DEL SISTEMA INDICADOR HEXACIANOFERRATO (III) y I₂ O-DIANISIDINA EN LA DETERMINACION DE LAS MECLAS $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{I}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Br}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Cl}^-$, y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{SCN}^-$

Como aplicaciones prácticas deducidas de los hechos que acabamos de explicar, así como de los resultados de numerosas investigaciones ya realizadas en estos Laboratorios (9), (10), (11) y (12) con el empleo de indicadores de oxí-adsorción en argentometría y cianoferratometría, hemos efectuado con resultados positivos las valoraciones de las mezclas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{I}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Br}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Cl}^-$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{SCN}^-$.

La determinación se ha realizado en una misma muestra, valorando en primer lugar el anión ferrocianuro con disolución de Zn^{+2} , y a continuación el del haluro presente en la misma con disolución de nitrato de plata, apreciándose ambos puntos de equivalencia con el sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ -o-dianisidina, como indicador de oxí-adsorción.

Con el fin de comprender el proceso físico-químico que tiene lugar en las valoraciones de estas mezclas, hemos realizado un estudio potenciométrica de las mismas, siguiendo las evoluciones que el potencial redox experimenta en el curso de la precipitación sucesiva con Zn^{+2} y Ag^+ como reactivos de los dos aniones componentes de las mezclas.

Así, la figura 9 muestra las variaciones del potencial redox que se observa en la valoración de una mezcla de 5 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/50 con 5 mls de IK M/50, a la que se añade 0,5 mls. de SO_4H_2 1 M, 1 gota de ferricianuro potásico al 0,2 % y 2 gotas de disolución de o-dianisidina al 1 %.

Como ya hemos indicado, primero se procede a la valoración del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ por adición de disolución de SO_4Zn ; se obtiene la curva a de la figura 9, cuya forma interpretamos derivándola de los procesos químicos siguientes que se desarrollan en la misma:

Al ir agregando Zn^{+2} , va precipitando el ferrocianuro de cinc potasio que retiene por adsorción iones $[Fe(CN)_6]^{-4}$ en tanto que hay exceso de los mismos. Es decir, se van formando los complejos micelares $([Fe(CN)_6]_2Zn_3K_2)_n [Fe(CN)_6]^{-4}$, y no se produce la oxidación de la o-dianisidina, por los iones $[Fe(CN)_6]^{-3}$ añadidos, dada la gran *actividad* del ión $[Fe(CN)_6]^{-4}$ allí presente. En tales condiciones el precipitado es blanco y el líquido ligeramente amarillento. El aumento de la relación $|[Fe(CN)_6]^{-3}| / |[Fe(CN)_6]^{-4}|$ que tiene lugar a lo largo de la potenciometría como consecuencia de la precipitación de los $Fe(CN)_6^{-4}$ como ferrocianuro de cinc potasio, motiva la elevación gradual del potencial redox como se puede observar en la curva.

Al llegar al punto de equivalencia correspondiente a la precipitación total del ferrocianuro como ferrocianuro de cinc potasio, y *no obstante la presencia en el medio de un ión reductor como el I^- tiene lugar la oxidación de la o-dianisidina*. Por lo que se produce un viraje en el color del precipitado que cambia a rosa intenso.

El hecho de que los I^- presentes no interfieran la oxidación del indicador se explica a través de los conceptos de la oxi-adsorción. Admitiendo con ellos que la *oxidación del indicador no tiene lugar en la fase líquida sino sobre la superficie del $[Fe(CN)_6]_2Zn_3K_2$ formado*.

Es decir, cuando se llega al primer punto estequiométrico, correspondiente al ferrocianuro, se forman los complejos micelares $([Fe(CN)_6]_2Zn_3K_2)_n Zn^{+2}$ que absorben simultáneamente iones ferricianuro y al indicador. Siendo precisamente sobre esta capa de adsorción, debido a la exaltación allí de la capacidad oxidante de los $[Fe(CN)_6]^{-3}$, donde se produce por éste la oxidación de la o-dianisidina. La forma oxidada de la misma que es roja, queda retenida sobre la red formando la especie Zn^{+2} : *Forma oxidada de la dianisidina* que es de color rosa intenso. Proceso que nos explica el nivel máximo a que salta el potencial en el último tramo de la curva a.

Después de pasar cierto tiempo, aunque persiste lo suficiente para su **utilización** práctica, el precipitado teñido de rosa llega a decolorarse de nuevo. Porque es cuestión de velocidad del proceso la entrada de los iones I^- , de fuerte carácter reductor, en la doble capa de Stern. Que en cuanto llegan a ella, operan la reducción de la forma oxidada del indicador.

Quando ha precipitado todo el ferrocianuro, si con Ag^+ se prosigue la valoración de los I^- para la determinación del segundo punto correspondiente a estos últimos, y se sigue potenciométricamente la argentometría (usando como en el caso anterior el electrodo de platino), se obtiene la curva b, de la citada figura, cuya interpretación es la siguiente:

Al ir añadiendo iones Ag^+ , precipita el ioduro de plata que retiene iones I^- del medio y se forman las micelas $(\text{IAg})_n \text{I}^-$ que recubren al ferrocianuro de cinc potasio antes formado. El precipitado que ahora es amarillo evoluciona paulatinamente a una tonalidad verdosa en el transcurso de la valoración. La *curva b* muestra una subida gradual del potencial redox como consecuencia del aumento de la relación de *actividades* $|\text{I}_2|/|\text{I}^-|$.

Una vez llegado al segundo punto de equivalencia, se forma el *cuerpo plata* $(\text{IAg})_n \text{Ag}^+$ que adsorbe los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y oxida la forma reducida del indicador que en la capa de adsorción se encontraba.

Sin embargo, la especie Ag^+ : *Forma oxidada de la o-dianisidina* no persiste sobre la superficie del precipitado argéntico. Sino que una vez que allí se origina, se descompone seguidamente expulsándose al medio la forma *ox.* del indicador, que es de tipo básico, por el fuerte antagonismo de los Ag^+ . La fase líquida toma así el color rojo de aquella.

El salto de potencial que se observa en el último tramo de la *curva b*, corresponde a la argentometría de los I^- .

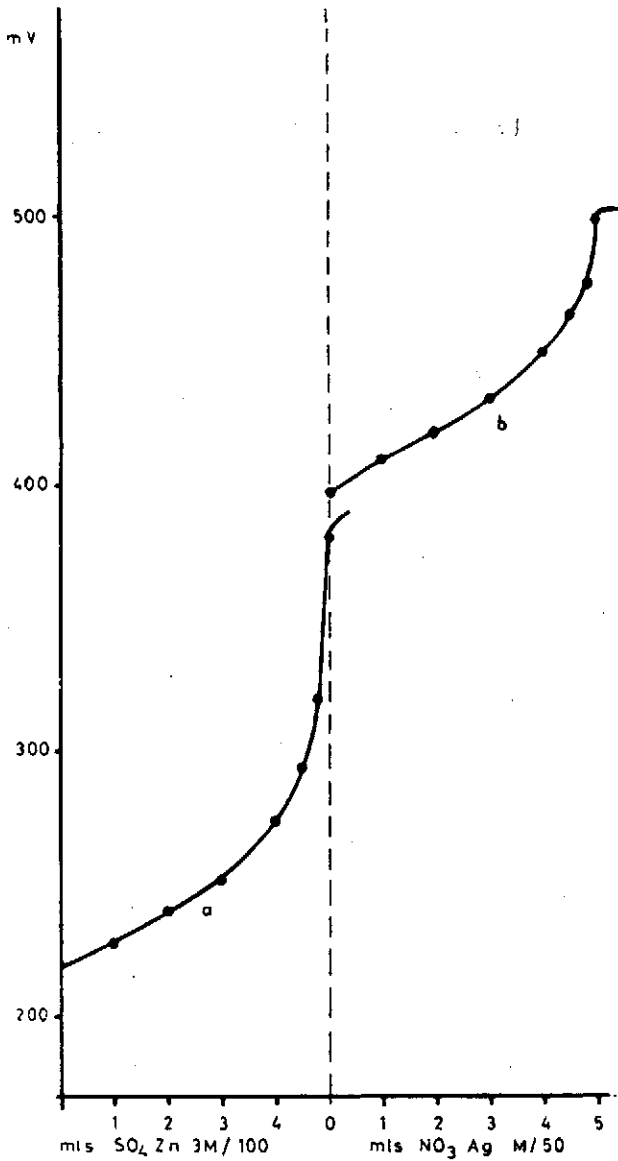
Si de una forma similar a lo realizado con la mezcla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}^-$, seguimos igualmente las variaciones redox que se producen en el curso de la precipitación de ambos componentes de las mezclas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Br}^-$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cl}^-$ en presencia de una pequeña cantidad de iodo se obtienen las gráficas 2 y 3.

Como puede observarse, en las *curvas a* de las citadas gráficas, correspondientes a la precipitación del componente hexacianoferrato (II), los procesos que tienen lugar son similares a los descritos en el caso de la mezcla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}^-$. Si bien, como es natural, los saltos que corresponden a la total precipitación del ferrocianuro como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Zn}_3\text{K}_2$ son mayores debido al menor poder reductor de los Br^- y Cl^- que del I^- . Es decir, los potenciales máximos en estos puntos intermedios siguen la secuencia $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$.

Los niveles finales de las argentometrías (2.ª etapa del proceso volumétrico) son estadísticamente los mismos en las 3 gráficas. Porque corresponden precisamente al potencial redox de la forma oxidada de la o-dianisidina prácticamente sin haluro-iones que es remitida al final, como ya hemos dicho a la fase líquida.

Antes del punto de equivalencia de la argentometría se adsorbe iodo y la leucobase o-dianisidina y se produce enseguida la oxidación en la superficie de la red del haluro de plata; lo que motiva la pendiente en descenso que muestran las gráficas 2 y 3. Así como se produce por igual causa la coloración azul-gris en el precipitado, que después se describe en la parte experimental.

Finalmente, cuando se alcanza el punto de equivalencia con la precipitación total de los Cl^- o Br^- , se expulsa al medio la forma oxidada del indicador, al igual y por la misma causa que explicamos antes en relación con la volumetría de los I^- en estas mezclas.



5 ml. $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_4 \text{ M}/50 + 5 \text{ ml } 1\text{K M}/50.$

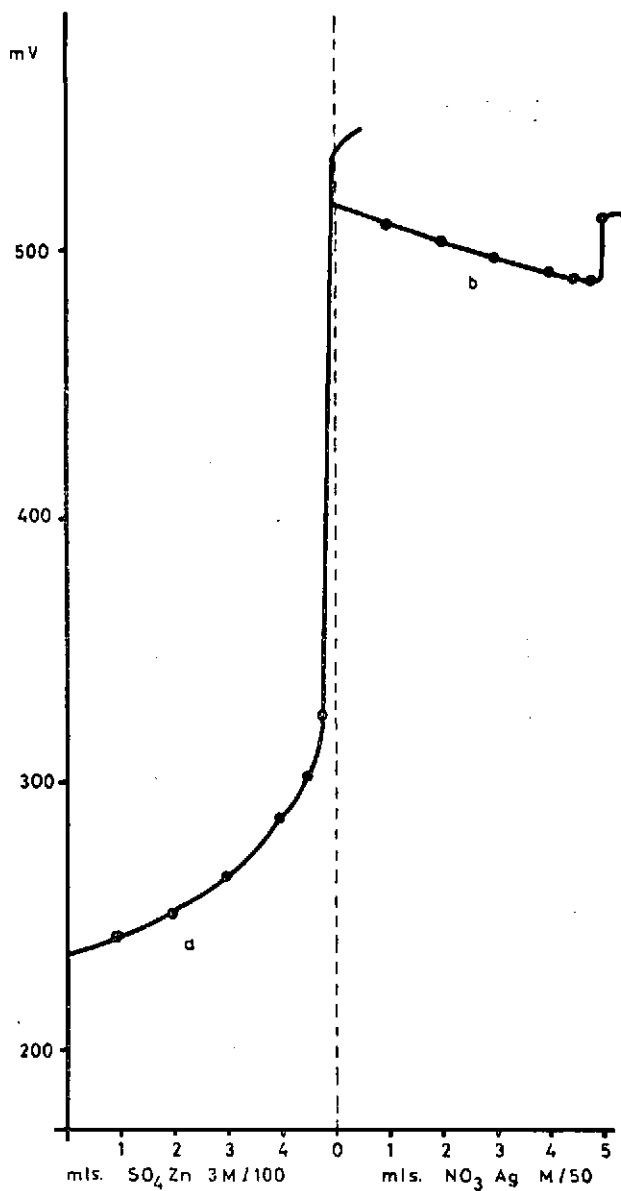
Fig. 9

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 9

5 mls $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/ 50
 5 mls IK M/50
 8 gotas SO_4H_2 1 M
 2 gotas o-dianisidina 1 %
 1 gota $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ 0,2 %

mls	mV
SO ₄ Zn 3 M/100	
0,0	220
1,00	228
2,00	240
3,00	252
4,00	274
4,50	294
4,80	320
5,00	380
5,20	382
2 gotas o-dianisidina 1 %	
1 gota I ₂ 0,2 %	398
NO ₃ Ag M/50	
0,00	398
1,00	410
2,00	420
3,00	432
4,00	450
4,50	464
4,80	476
5,00	500
5,20	502



5 mls. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ M/50 + 5 mls. BrK M/50

Fig. 10

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 10

5 mls BrK M/50
 5 mls. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ M/ 50
 8 gotas SO_4H_2 1 M
 2 gotas o-dianisidina 1 %
 1 gota $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ 0,2 %

mls	mV
SO ₄ Zn 3 M/100	
0,00	236
1,00	242
2,00	250
3,00	264
4,00	284
4,50	302
4,80	326
5,00	536
5,20	542
2 gotas o-dianisidina 1 %	
1 gota I ₂ 0,2 %	
	518
NO ₃ Ag M/50	
0,00	518
1,00	510
2,00	504
3,00	496
4,00	492
4,50	490
4,80	488
5,00	512
5,20	514

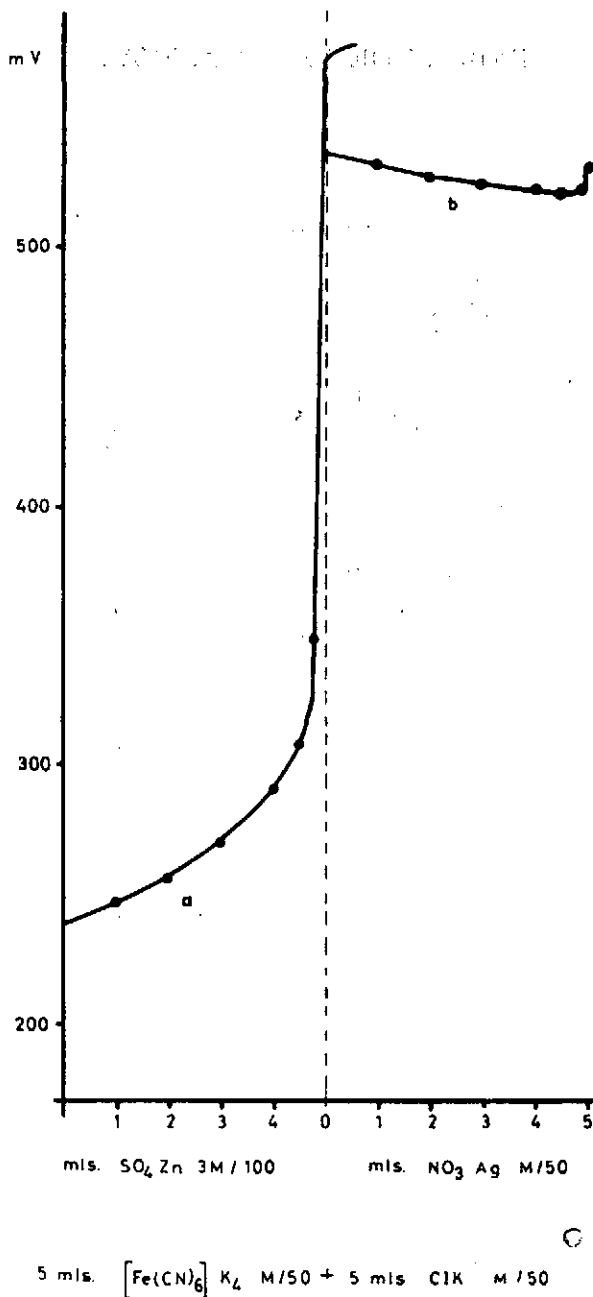


Fig 11

TABLAS DE LAS GRAFICAS

FIGURA 11

5 mls. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/ 50
 5 mls ClK M/50
 5 mls ClK M/50
 8 gotas SO_4H_2 1 M
 2 gotas o-dianisidina 1 %
 1 gota $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ 0,2 %

mls	mV
SO_4Zn 3 M/100	
0,00	238
1,00	246
2,00	256
3,00	268
4,00	290
4,50	308
4,80	350
5,00	572
5,20	578
2 gotas o-dianisidina 1 %	
1 gota I_2 0,2 %	
	536
NO_3Ag M/50	
0,00	536
1,00	532
2,00	528
3,00	524
4,00	522
4,50	520
4,80	522
5,00	530
5,20	532

PARTE EXPERIMENTAL

La técnica seguida para realizar las gráficas de las figuras 9, 10 y 11 ha sido igual a la descrita en el capítulo anterior, por lo que sólo indicaremos aquí los detalles prácticos de estas potenciometrías.

Características de la figura 9

A una muestra formada por 5 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/50 y 5 mls de IK M/50 se le agrega 8 gotas de SO_4H_2 1 M, 1 gota de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ al 0,2 % y 2 gotas de o-dianisidina al 1 %.

Seguidamente se procede a añadir, desde la bureta, disolución de SO_4Zn 3M/100 hasta que haya precipitado todo el ferrocianuro, lo que apreciamos por la aparición brusca del color rosa en el precipitado, que coincide con la constancia del potencial a sucesivas adiciones de iones Zn^{+2} .

Después se añade 2 gotas de o-dianisidina al 1 % y 1 gota de I_2 al 0,2 %, y se continúa la potenciometría, pero utilizando ahora como disolución valorante NO_3Ag M/50. El punto final correspondiente al I^- se puede observar por la decoloración del precipitado o por la coloración roja que adquiere el medio, que coincide con la constancia del potencial.

Características de la figura 10

A la mezcla de 5 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/50 y 5 mls de BrK M/50 se le añade 8 gotas de SO_4H_2 1 M, 1 gota de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ al 0,2 % y 2 gotas de o-dianisidina al 1 %.

La precipitación del ferrocianuro se efectúa con disolución de SO_4Zn 3M/100, y se procede exactamente igual que en el caso anterior.

Cuando ha precipitado todos los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, se añade 2 gotas de o-dianisidina al 1 % y 1 gota de I_2 al 0,2 %, continuando la potenciometría con disolución de NO_3Ag M/50. El punto correspondiente al Br^-

se aprecia, al igual que sucedía con el I^- , por la aparición del color rojo en el medio que coincide con la constancia del potencial a sucesivas adiciones de iones Ag^+ .

Características de la figura 11

La técnica empleada en la potenciometría de la mezcla $[Fe(CN)_6]^{-4} + Cl^-$ es igual a la descrita en los casos anteriores.

Así a la mezcla de 5 mls de $[Fe(CN)_6]K_4$ + 5 mls de ClK M/50 se le añade 8 gotas de SO_4H_2 1 M, 1 gota de $[Fe(CN)_6]^{-3}$ al 0,2 % y 2 gotas de o-dianisidina al 1 %.

Las lecturas de los potenciales correspondientes a la potenciometría del hexacianoferrato (II) es igual que en los dos casos anteriores.

Cuando ha precipitado todo el ferrocianuro, se adiciona 1 gota de I_2 al 0,2 % y 1 gota de o-dianisidina, y al igual que en los casos anteriores se continúa la potenciometría con disolución de nitrato de plata M/50.

La lectura de los potenciales las hemos hecho 1 minuto después de la adición de la cantidad correspondiente de cada reactivo precipitante. Y hemos utilizado el electrodo de platino como electrodo indicador tanto en la potenciometría del ferrocianuro como en la de los diferentes haluros componentes de estas mezclas.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag M/10.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de IK M/10.—Id., íd.

Disolución de BrK M/10.—Id., íd.

Disolución de ClK M/10.—Id., íd.

Disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/10 y M/50.—Contrastada contra disolución valorada de MnO_4K . Las disoluciones M/50 se preparan por dilución de la anterior.

Disolución de SO_4Zn 3M/20 y 3M/100.—Preparada la 3/M20 por pesada directa de 9,807 grs de cinc metálico purísimo que es disuelto en ácido sulfúrico diluido y completando con agua bidestilada hasta 1.000 mls en matraz aforado. La 3M/100 se prepara por dilución de la anterior.

Disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ al 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr de la sal en 100 mls de agua bidestilada. Esta disolución se renovó cada seis días, conservándose en frasco de color topacio.

Disolución alcohólica de I_2 al 2 %.—Se prepara disolviendo 2 grs de I_2 en alcohol y completando a 100 mls.

Disolución alcohólica acética de o-dianisidina al 1 %.—Se prepara disolviendo 1 gr de la base en alcohol de 95° hasta completar un volumen de 100 mls y añadiendo después 1 ml de ácido acético glacial. Esta disolución se altera con el tiempo y es conveniente conservar al abrigo de la luz.

*Procedimientos*VALORACIÓN DE LA MEZCLA $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{I}^-$. INDICADOR O-DIANISIDINA

En esta volumetría utilizamos primero como reactivo valorante disolución de SO_4Zn y cuando ha precipitado todo el hexacianoferrato (II)

como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Zn}_3\text{K}_2$ se prosigue la valoración empleando ahora como disolución valorante NO_3Ag para precipitar el ioduro como IAg .

A la mezcla de las disoluciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y I^- colocada en un vaso se le agrega 6 gotas de SO_4H_2 5 M y el indicador para el hexacianoferrato (II), constituido por 2-3 gotas de o-dianisidina al 1 %, y 1-2 gotas de disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ al 1 % para un volumen de 5 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/10 y 5 mls IK M/10. La muestra así preparada es de color amarillo verdoso.

Al añadir desde la bureta disolución de SO_4Zn el precipitado que se forma es blanco y corresponde al ferrocianuro de cinc potasio; cerca del punto de equivalencia aparece estela rosa donde incide la disolución de sulfato de cinc. El viraje consiste en que el precipitado cambie brusca-mente de blanco a rosa intenso.

Una vez que ha precipitado todo el hexacianoferrato (II) se añade el indicador para el ioduro constituido por 3-4 gotas de o-dianisidina al 1 % y 2 gotas de iodo al 2 %, y se continúa la volumetría pero empleando ahora disolución de nitrato de plata.

Al ir añadiendo NO_3Ag desde la bureta, el precipitado de IAg va gradualmente de rosa intenso a verde azulado y el medio es incoloro. El viraje consiste en que el precipitado cambia de verde a amarillo verdoso y el líquido sobrenadante se colorea de rojo.

Para apreciar mejor el cambio correspondiente al ioduro se recomienda añadir el sistema I_2 -o-dianisidina cuando ya haya precipitado la mitad del I^- existente en la mezcla. También es conveniente agregar 2 ó 3 gramos de NO_3K sólido.

Como ya hemos indicado, y es habitual en las volumetrías con indicadores de adsorción, se recomienda una fuerte y constante agitación especialmente en la valoración del ferrocianuro, para poder apreciar en toda su extensión los fenómenos reseñados.

En la tabla n.º XIII indicamos los resultados obtenidos y detalles prácticos de estas valoraciones. Hay que tener en cuenta que de las cantidades de disolución de o-dianisidina que allí indicamos para cada experiencia sólo 1-2 gotas se deben añadir para determinar el hexacianoferrato (II), y el resto son las utilizadas en la valoración del ioduro.

VALORACIÓN DE LA MEZCLA $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Br}^-$. INDICADOR O-DIANISIDINA

A una muestra formada por 5 mls de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ M/10 y 5 mls de BrK M/10 se le añade 6 gotas de SO_4H_2 5 M, 2-3 gotas de o-dianisidina y 1-2 gotas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ al 1%.

Al ir añadiendo desde la bureta disolución de sulfato de cinc el precipitado de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Zn}_3\text{K}_2$ que se forma es blanco; y cerca del punto de

equivalencia aparece estela rosa donde incide la disolución de SO_4Zn . El viraje viene dado por la coloración brusca del precipitado a rosa intenso.

Cuando ha precipitado el ferrocianuro, se añade 2 gotas de disolución de I_2 y 3-4 gotas de o-dianisidina. Al ir añadiendo la Ag^+ , el precipitado de BrAg se tiñe de gris azul oscuro, y al llegar al punto de equivalencia correspondiente al Br^- , el precipitado cambia a verde amarillento y el líquido sobrenadante queda coloreado de rojo.

En la tabla n.º XIV mostramos los resultados analíticos medios obtenidos en cada experiencia. Al igual que para la mezcla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}^-$, de las cantidades de disolución de o-dianisidina empleadas en cada determinación sólo 1-2 gotas se deben de añadir primero para valorar el hexacianoferrato (II) y el resto son utilizados después para el bromuro.

VALORACIÓN DE LA MEZCLA $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cl}^-$. INDICADOR O-DIANISIDINA

La preparación de la muestra, cantidad de indicador y forma de añadir éste, es igual que en las mezclas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}^-$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Br}^-$.

El hexacianoferrato (II) se valora de igual forma que en los casos anteriores con disolución de SO_4Zn . Observándose el viraje, como ya hemos dicho, por la aparición del color rosa intenso en el precipitado.

En la determinación del Cl^- , observamos que al ir añadiendo iones Ag^+ el precipitado de ClAg se tiñe de gris azulado oscuro y en el punto de equivalencia se observa que el precipitado se decolora en parte y simultáneamente el medio toma color rojo.

En la tabla n.º XV están reseñados los resultados prácticos. Y como en los casos anteriores de la cantidad de o-dianisidina indicada en cada experiencia sólo 1-2 gotas deben emplearse en la valoración del ferrocianuro.

VALORACIÓN DE LA MEZCLA $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{SCN}^-$. INDICADOR O-DIANISIDINA

La preparación de la muestra y cantidad de indicador es igual a la descrita en las mezclas anteriores.

El ferrocianuro se valora, como ya hemos dicho, con disolución de sulfato de cinc. Y el viraje se observa en que el precipitado de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Zn}_3\text{K}_2$ cambia de blanco lechoso a rosa intenso.

En la valoración del SCN^- , el viraje se observa en que el precipitado de SCNAg pierde en parte la tonalidad azul oscuro y el líquido sobrenadante se colorea de rojo.

En la tabla n.º XVI adjuntamos los detalles prácticos de esta valoración.

TABLA NUM. XIII

Dis. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{N}_3$ 1 % gotas	Dis. de O-diani- sidina 1 % gotas	Dis. de I_2 2 % gotas	Dis. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{N}_4$ mls	Dis. de IK mls	Dis. de SO_4Ln mls $\text{p}^a \text{Fe}(\text{CN})_6^{--1}$	Dis. de NO_3Ag mls $\text{p}^a \text{l}^-$	Error aprox. % $\text{p}^a \text{Fe}(\text{CN})_6^{--1}$	Error aprox. % $\text{p}^a \text{l}^-$
			M/10 f=1,0078	M/10 f=1,0020	3M/20 f=1,0000	M/10 f=1,0000		
2	2	1	10	1	10,07	1,01	-0,05	+0,80
2	2	1	10	2	10,08	2,02	+0,05	+0,80
3	3	2	10	5	10,06	5,04	-0,20	+0,60
3	7	2	10	10	10,05	10,05	-0,30	+0,30
2	2	1	5	2	5,04	2,01	0,00	+0,40
2	5	2	5	5	5,03	5,02	-0,20	+0,30
3	6	2	5	10	5,02	10,04	-0,40	+0,25
2	4	2	2	5	2,00	5,02	-0,70	+0,30
2	6	2	2	10	2,00	10,03	-0,70	+0,15
1	6	2	1	10	1,00	10,02	-0,95	0,00
			M/50 f=1,0078	M/10 f=1,0020	3/M100 f=1,0000	M/10 f=1,0000		
1	5	2	1	10	1,01	10,02	0,00	0,00
1	7	3	1	20	1,01	20,00	-0,95	-0,20

TABLA NUM. XIV

Dis. de $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_3$ 1 % gotas	Dis. de O-diani- sidina 1 % gotas	Dis. de I 2 % gotas	Dis. de $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ mls	Dis. de BrK mls	Dis. de $\text{SO}_4 \text{Zn}$ mls $\rho^a [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-1}$	Dis. de $\text{NO}_3 \text{Ag}$ mls $\rho^a \text{Br}^-$	Error aprox. %	Error aprox. %
			M/10 f=1,0078	M/10 f=0,9980	3M/20 f=1,0000	M/10 f=1,0000		
2	2	1	10	2	10,07	2,00	-0,05	+0,50
2	2	2	10	5	10,07	5,00	-0,05	+0,25
3	5	2	10	10	10,06	10,00	-0,20	+0,20
2	2	1	5	2	5,04	2,01	0,00	+0,70
2	3	2	5	5	5,05	4,98	+0,20	0,00
2	3	2	5	10	5,05	9,89	+0,20	0,00
2	2	2	2	5	2,02	5,00	+0,25	+0,25
2	3	2	2	10	2,02	9,95	+0,25	-0,25
1	3	2	1	10	1,01	9,98	0,00	0,00
			M/50 f=1,0078	M/10 f=0,9980	3M/100 f=1,0000	M/10 f=1,00/0		
1	2	2	2	5	2,00	4,95	-0,80	-0,75
1	3	2	2	10	2,00	9,95	-0,70	-0,25
1	3	2	1	10	1,01	9,98	0,00	0,00
1	4	2	1	20	1,00	20,00	-0,95	+0,20



TABLA NUM. XV

Dis. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 1 ‰ gotas	Dis. de O-diani- sidina 1 ‰ gotas	Dis. de I_2 2 ‰ gotas	Dis. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ mls	Dis. de ClX mls	Dis. de SO_4Zn mls $\rho^a \text{Fe}(\text{CN})^{-4}$	Dis. de $\text{NO}_3\Delta\text{g}$ mls $\rho^a \text{Cl}^{-}$	Error aprox. ‰ $\rho^a \text{Fe}(\text{CN})^{-4}$	Error aprox. ‰ $\rho^a \text{Cl}^{-}$
			M/50	M/10	3/M100	M/10		
			f=1,0078	f=1,0020	f=1,0000	f=1,0000		
1	2	2	5	1	5,04	1,00	0,00	0,00
1	2	2	5	2	5,03	2,00	-0,20	-0,05
1	3	2	5	5	5,03	5,03	-0,20	+0,30
1	4	3	5	10	5,02	10,06	-0,40	+0,30
1	3	2	2	5	2,01	5,04	-0,25	+0,55
1	4	2	2	10	2,02	10,05	+0,25	+0,25
1	4	2	1	10	1,01	10,06	0,00	+0,20
1	4	2	1	15	1,00	15,07	-0,95	+0,20
1	5	2	1	20	1,00	20,05	-0,95	+0,05

TABLA NUM. XVI

Dis. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 1 ‰ gotas	Dis. de O-diani- sidina 1 ‰ gotas	Dis. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ mls	Dis. de SCNK mls	Dis. de SO_4Zn mls $\rho^a \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	Dis. de $\text{NO}_3\Delta\text{g}$ mls $\rho^a \text{SCN}^{-}$	Error aprox. ‰ $\rho^a \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	Error aprox. ‰ $\rho^a \text{SCN}^{-}$
		M/10	M/10	3M/20	M/10		
		f=1,0078	f=0,9985	f=1,0000	f=1,0000		
2	3	5	2	5,03	2,02	-0,20	+0,90
2	4	5	5	5,02	5,04	-0,40	+0,65
3	6	5	10	5,02	10,05	-0,40	+0,50
2	4	2	5	2,00	5,02	-0,70	+0,35
3	5	2	10	2,01	10,05	-0,25	+0,50
3	5	1	10	1,00	10,02	0,00	+0,15
		M/50	M/10	3M/100	M/10		
		f=1,0078	f=0,9985	f=1,0000	f=1,0000		
2	3	2	5	2,02	5,04	+0,25	+0,65
3	5	2	10	2,00	10,02	-0,70	+0,15
3	5	1	10	1,02	10,00	+0,95	0,00
4	7	1	20	1,01	19,95	0,00	-0,10

PARTE TERCERA

I

ALGUNAS OBSERVACIONES SOBRE EL EMPLEO DE INDICADORES FLUORESCENTES

Con la última parte de esta Memoria, iniciamos los estudios dirigidos a generalizar la «teoría de la neutralización» de los indicadores en fase heterogénea con el empleo en argentometría de *indicadores fluorescentes*.

Estas investigaciones de las que aquí sólo presentamos un avance, serán objeto de nuestra inmediata labor de investigación, ya desde el punto de vista teórico con el fin de esclarecer en todos los casos el mecanismo de viraje de los indicadores fluorescentes, como con el de conseguir nuevas aplicaciones analíticas-prácticas, subsiguientes al conocimiento previo de los procesos teóricos que con aquellos se originan.

Como es sobradamente conocido, un indicador fluorescente en volumetría de precipitación, es una sustancia que presenta fluorescencia a la luz ultravioleta filtrada. Y que al llegar al punto de equivalencia de la valoración, es capaz de modificar su espectro bien en la fase líquida o sobre la superficie del precipitado.

De nuestras investigaciones con los indicadores fluorescentes ensayados hasta el presente, en las volumetrías argentométricas de los diferentes haluros tiocianato y nitropentacianoferrato (II). Hemos podido deducir que el mecanismo de viraje de los mismos se puede explicar también perfectamente con la «teoría de la neutralización», ya expuesta en capítulos anteriores para los indicadores que experimentan sus cambios en el espectro visible.

Es decir, un indicador fluorescente en fase heterogénea se comporta como un par conjugado ácido-base cuya fijación por un precipitado, si es adsorbido, dependen a un tiempo del valor del pK de aquél y de la super-

ficie de éste, la cual evoluciona gradualmente a lo largo de la argentometría con una variación brusca cuando se sobrepasa el punto de equivalencia. Esta acidez de superficie depende, en suma, de la *actividad* en la misma de los iones Ag^+ que allí se encuentran.

Y la forma básica, sea la A^- o la B, según el tipo de indicador fluorescente, del sistema ácido-base del mismo, el AH/A^- o el BH^+/B , respectivamente, experimenta una neutralización en la superficie de la red por los iones Ag^+ allí presentes.

Por otra parte, esta *neutralización* puede ser facilitada o perturbada por la atracción o el antagonismo electrostático con los iones propios de la red que se encuentran en exceso. Sin embargo, respecto a los efectos eléctricos hemos de resaltar que se toman en consideración más por lo que pueden determinar de acción obstaculizante de las neutralizaciones que por lo que pueden favorecerlas.

La neutralización en las superficies de las formas básicas del indicador por los H^+ originan las formas ácidas AH o BH^+ . Y la neutralización que simultáneamente tiene lugar con aquella por el ácido Lewis Ag^+ conduce a la formación de la especie Ag^+ : *Forma básica del indicador*.

También hemos comprobado que sobre el *cuerpo negativo* tiene lugar una fijación preferente de las formas ácidas del indicador pero no sólo de los BH^+ de los colorantes básicos, sino también de los AH de los colorantes ácidos, cuya adsorción, aunque no esté favorecida por efecto de atracción no tiene tampoco ningún impedimento electrostático.

Si ahora consideramos la deformación electrónica que experimenta el indicador fluorescente como consecuencia del fenómeno de la adsorción, así como el hecho conocido (13) de que tanto el catión Ag^+ , como los aniones haluros son agentes inhibidores de la fluorescencia. Se explica que cuando los colorantes son absorbidos (tanto en su forma ácida como básica), en el curso de la argentometría, por la superficie de las redes del *cuerpo negativo* o del *cuerpo plata*, los completos micelares que se originan en todos los casos son generalmente *extinguidos*.

De la consideración de todos estos hechos y demás observaciones experimentales, nos parece de fácil comprensión los mecanismos de los virajes de los indicadores fluorescentes ensayados, que en los capítulos sucesivos vamos a exponer.

II

EMPLEO DE LA EOSINA COMO INDICADOR FLUORESCENTE
EN LA DETERMINACION DE $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ CON Ag^+

Entre las determinaciones efectuadas con indicadores fluorescentes, presentamos en este capítulo la valoración de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ con Ag^+ con el empleo de la eosina como indicador de adsorción, en el rango ultravioleta.

El proceso que tiene lugar en la valoración es el siguiente: Al ir añadiendo iones Ag^+ a la disolución de nitropentacianoferrato (II) en presencia de unas gotas del colorante eosina, sobre la superficie del precipitado de nitroprusiato de plata que se va formando se adsorbe los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, propios de la red. Mientras que el indicador queda en gran parte en la fase líquida a la que comunica su fluorescencia típica amarillo-naranja.

Cuando se llega al punto de equivalencia, y pues al *cuerpo plata* $([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag}_2)_n \text{Ag}^+$, tiene lugar sobre la superficie de la red la adsorción de la *forma básica de la eosina* con la formación del compuesto eosinato de plata que no es fluorescente. Por lo que se extingue toda fluorescencia tanto en el medio como en el precipitado, y se produce el viraje.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/50.—Contrastada como se ha indicado anteriormente.

Disolución de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2$ N/10 y N/50.—Contrastada gravimétricamente con NO_3Ag . La N/50 se prepara por dilución de la anterior.

Disolución de eosina al 0,2 %.—Se prepara disolviendo 0,2 grs de eosina en agua bidestilada hasta completar el volumen de 100 mls.

Procedimiento

VALORACIÓN DE $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ CON Ag^+ EMPLEANDO LA LUZ WOOD. INDICADOR EOSINA

A 10 ml's de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ colocados en el vaso de precipitados se le añaden 4 gotas de eosina al 0,2 %. La disolución así preparada, a la luz ultravioleta, tiene fluorescencia naranja.

Al ir añadiendo disolución de NO_3Ag desde la bureta el precipitado no tiene luminosidad, y va cambiando en el transcurso de la volumetría la fluorescencia de la fase líquida a la tonalidad amarillo-naranja y cerca del punto de equivalencia es amarillo. Al quedar en contacto la gota del reactivo precipitante en el conjunto de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Ag}_2$ que se está formando aparece fuerte estela violeta extinguido que desaparece por agitación. El viraje consiste en la desaparición brusca de la fluorescencia amarilla, quedando todo el conjunto extinguido.

Hemos observado que los virajes se hacen más bruscos y precisos si se añaden 2 ó 3 gotas de NO_3K para un volumen de muestra de 10 mls.

Esta volumetría no puede hacerse en medio ácido pues la eosina ya no flourece. Se recomienda operar a pH = 5-6 que es el de las disoluciones.

Como es ya habitual en estas volumetrías de precipitación en las que se emplean indicadores de adsorción debe mantenerse una fuerte agitación durante toda la valoración, y especialmente en las proximidades del punto de equivalencia para la observación detallada de todos los fenómenos indicados.

En la tabla n.º XVII que se acompaña están reseñados los resultados obtenidos y los detalles prácticos.

TABLA NUM. XVII

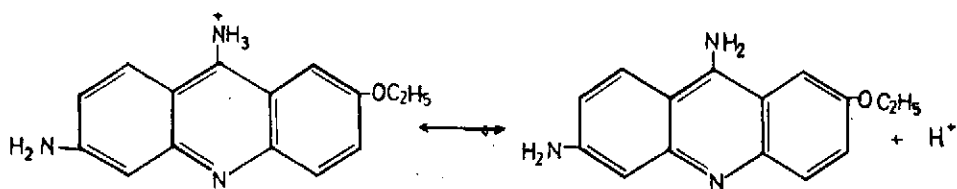
Dis. de eosina 0,2 % gotas	Dis de $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]\text{Na}_2$ mls	Dis de NO_3Ag mls	$[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]^{-2}$ puesto	$[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]^{-2}$ encontrado	Error aprox. %
	N/10 f=0,9950	N/10 f=1,0000	grs	grs	
1	1	0,99	0,0107	0,0107	0,00
1	2	2,00	0,0215	0,0216	+0,50
2	5	5,00	0,0537	0,0540	+0,55
3	10	10,00	0,1075	0,1080	+0,50
3	15	15,02	0,1612	0,1622	+0,60
	N/50 f=0,9950	N/50 f=1,0000	grs x 5	grs x 5	
1	2	2,01	0,0215	0,0217	+0,95
1	5	5,00	0,0537	0,0540	+0,55
2	10	10,02	0,1075	0,1082	+0,70
2	15	15,05	0,1612	0,1625	+0,55

III

EMPLEO DEL RIVANOL COMO INDICADOR FLUORESCENTE EN LA DETERMINACION DE SCN^- CON Ag^+

Las disoluciones del lactato de 6-9 diamino 4 etoxi acridina (rivanol) tienen intensa fluorescencia verde en medios ácidos o alcalinos, por lo que dado el amplio margen de pH en que flourece este colorante, lo hace muy útil en las determinaciones argentométricas a la luz ultravioleta filtrada.

El rivanol es un indicador de tipo básico cuyo equilibrio ácido-base es el siguiente:



En la valoración de SCN^- con Ag^+ sobre el *cuerpo tiocianato* se fija la forma ácida BH^+ que adsorbida sobre la red del *cuerpo tiocianato* le comunica al precipitado fluorescencia amarilla.

Al llegar al punto de equivalencia y formarse el *cuerpo plata* se expulsa el colorante a la fase líquida que adquiere ahora fuerte fluorescencia verde amarillenta mientras el precipitado queda con luminosidad amarillo muy débil.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10 y N/50.—Contrastada como ya hemos indicado.

Disolución de SCNK N/10 y N/50.—Id., íd.

Disolución de rivanol al 1 %.—Se prepara disolviendo un gramo de rivanol en alcohol de 95° hasta completar el volumen de 100 mls.

Disolución de NO_3H 1 N.

*Procedimiento*VALORACIÓN DE SCN^- CON Ag^+ EMPLEANDO LA LUZ WOOD.
INDICADOR RIVANOL

A la disolución de SCN^- colocada en el vaso de precipitado se le añade 5 grs de NO_3K , 6 gotas de NO_3H 1 N y 12 gotas de rivanol al 1 % para 10 mls de SCNK N/10; y 5 grs de NO_3K , 4 gotas de NO_3H 1 N y 6 gotas de rivanol al 1 % para el mismo volumen de las N/50.

Las disoluciones presentan a la luz ultravioleta filtrada fluorescencia verde. Al añadir desde la bureta el reactivo valorante NO_3Ag , el precipitado que se va formando de SCNAg presenta luminosidad amarilla, y el líquido sobrenadante tiene fluorescencia amarilla muy débil. El viraje consiste en que la fase líquida cambia de fluorescencia amarillo-débil a verde y el precipitado continúa con luminosidad amarilla. Para poder apreciar el viraje con precisión se recomienda dejar reposar el conjunto agitado 1 gota antes del punto de equivalencia pues la fluorescencia amarilla del precipitado interfiere en la perfección del cambio.

En la tabla n.º XVIII se indican los resultados obtenidos y condiciones en que se realizan estas volumetrías.

TABLA NUM. XVIII

Dis. de NO ₂ H IN	Dis. de rivanol 1 ‰	NO ₂ K grs	Dis. de SCNK mls	Dis de NO ₂ Ag mls	SCN ⁻⁻⁻ puesto grs	SCN ⁻⁻⁻ encontrado grs	Error aprox ‰
			N/10 f=1,0050	N/10 f=1,0000			
2	2	2	1	1,00	0,0058	0,0058	0,00
3	4	4	2	2,02	0,0116	0,0117	+0,90
4	7	5	5	5,02	0,0291	0,0291	+0,00
6	12	7	10	10,00	0,0583	0,0580	-0,50
			N/50 f=1,0050	N/50 f=1,0000	grs x 5	grs x 5	
2	2	4	2	2,02	0,0116	0,0117	+0,90
2	4	5	5	5,05	0,0291	0,0293	+0,70
4	7	7	10	10,10	0,0583	0,0586	+0,50
5	9	7	15	15,15	0,0874	0,0880	+0,60

IV

EMPLEO DEL RIVANOL COMO INDICADOR FLUORESCENTE
EN LA DETERMINACION DE I^- , Br^- y Cl^- CON Ag^+
Y A LA INVERSA

Cuando utilizamos el rivanol, indicador que como ya hemos indicado es de tipo básico, en las argentometrías de los diferentes haluros bajo la luz Wood; el colorante se adsorbe al igual que allí en su forma BH^+ sobre el *cuerpo haluro*, en el curso de la argentometría, pero ahora no produce fluorescencia alguna en el precipitado por lo que el conjunto queda extinguido.

En el punto de equivalencia, y por consiguiente cuando se llega al cuerpo plata (XAg) Ag^+ , los iones Ag^+ , ahora en exceso, expulsan al indicador a la fase líquida que adquiere la intensa fluorescencia verde característica de este colorante.

El proceso es reversible, y así se efectúan de una manera similar las valoraciones de Ag^+ con los diferentes haluros. El viraje ahora consiste en el cambio de fluorescencia verde en el medio por la presencia del colorante, a completa extinción.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10, N/100 y N/1.000.—Contrastada como ya hemos indicado.

Disolución de IK N/10, N/100 y N/1.000.—Id., íd.

Disolución de BrK N/10, N/100 y N/1.000.—Id., íd.

Disolución de ClK N/10 y N/100.—Id., íd.

Disolución de rivanol al 1 %.—Se prepara disolviendo 1 gr de rivanol en alcohol de 95° hasta completar el volumen de 100 m^ls.

Disolución de NO_3H 1 N.

Procedimiento

VALORACIÓN DE I^- CON Ag^+ EMPLEANDO LA LUZ WOOD. INDICADOR RIVANOL

A la disolución de I^- colocada en el vaso se le añade 4 grs de NO_3K , 7 gotas de NO_3H 1 N y el indicador constituido por 20 gotas de rivanol al 1 % todo ello para un volumen de 10 m^ls de IK N/10; 5 grs de NO_3K , 3 gotas de NO_3H 1 N y 10 gotas de rivanol al 1 % para las muestras de 10 m^ls de haluro N/100; y 5 grs de NO_3K ; 6 gotas de NO_3H 1 N y 5 gotas de rivanol al 0,2 % para el mismo volumen de haluro N/1.000.

La disolución así preparada tiene fluorescencia verde. Al ir añadiendo nitrato de plata desde la bureta se pierde la luminosidad verde de la fase líquida hasta quedar violeta extinguido. El precipitado de IAg que se está formando no tiene luminosidad, y al caer la gota de NO_3Ag deja fuerte estela verde. El viraje consiste en que el colorante es expulsado, al llegar al punto de equivalencia, al medio por lo que éste adquiere la fluorescencia verde característica del rivanol.

Las disoluciones de I^- N/1.000 se valora con Ag^+ N/100, y el viraje se observa en la fase líquida que cambia de fluorescencia amarillo muy débil a verde amarillento.

En la tabla n.º XIX están reseñados los resultados analíticos medios obtenidos en cada experiencia, y demás detalles prácticos de esta volumetría. Puede observarse que se han valorado hasta disoluciones N/1.000, lo que unido a la brillantez de los virajes hacen de este indicador muy recomendado para la determinación de I^- , y especialmente útil cuando está en presencia de sustancias coloreadas que no sean luminosas a la luz ultravioleta.

VALORACIÓN DE Br^- CON Ag^+ EMPLEANDO LA LUZ WOOD. INDICADOR RIVANOL

Colocados 10 mls de disolución de Br^- en el vaso de precipitados, se le añada 3-4 gotas de NO_3H 1 N, 3-4 grs de NO_3K y 10 gotas de rivanol al 1 % para las muestras N/10; 3-4 grs de NO_3K , 3 gotas de NO_3H 1 N y 5 gotas de rivanol al 1 % para las disoluciones N/100; y 5 grs de NO_3K , 3 gotas de NO_3H 1 N y 2 gotas de rivanol al 0,2 % para las N/1.000. La disolución preparada de esta forma tiene intensa fluorescencia verde.

Durante el transcurso de la volumetría se pierde la luminosidad verde de la fase líquida y queda el conjunto extinguido. Aparece fuerte estela de luminosidad verde al quedar en contacto la gota de NO_3Ag con la disolución coloidal de $BrAg$, la cual desaparece por agitación. El viraje consiste en que el indicador es expulsado, por lo que éste cambia de violeta extinguido a fluorescencia verde.

Con las muestras N/1.000, al igual que con las correspondientes de I^- , se valoran con NO_3Ag N/100 y el viraje es de fluorescencia amarillo débil a verde amarillo en la fase líquida.

Este método es muy cómodo para valorar Br^- en disoluciones coloreadas que no fluorezcan a la luz ultravioleta.

En la tabla n.º XX indicamos los resultados obtenidos, y demás detalles prácticos de esta volumetría.

VALORACIÓN DE Cl^- CON Ag^+ EMPLEANDO LA LUZ WOOD INDICADOR RIVANOL

Las muestras se preparan de forma análoga que para I^- y Br^- , se emplean 5 grs de NO_3K , 3 gotas de NO_3H 1 N y 4 gotas de rivanol al 1 % para 10 mls de ClK N/10, y 7 grs de NO_3K , 3 gotas de NO_3H 1 N y 4 gotas de rivanol al 0,2 % para el mismo volumen de las N/100.

Al añadir disolución de NO_3Ag la fluorescencia verde se extingue, y se observa estela de luminosidad verde al incidir la gota del reactivo en la disolución de Cl^- . El viraje viene dado, como en los casos anteriores, por el cambio brusco de extinción a fluorescencia verde en el medio.

En la tabla n.º XXI mostramos los resultados analíticos medios obtenidos en cada experiencia.

VALORACIÓN DE Ag^+ CON Br^- EMPLEANDO LA LUZ WOOD. INDICADOR RIVANOL

A la disolución de NO_3Ag colocada en el vaso se le añade 4 grs de NO_3K , 3 gotas de NO_3H 1 N y 10 gotas de rivanol al 1 % para 10 mls de disolución de Ag^+ N/10; 6 grs de NO_3K , 2 gotas de NO_3H 1 N y 5 gotas de rivanol al 1 % para el mismo volumen de las N/100; y 4 grs de NO_3K , 2 gotas de NO_3H 1 N y 2 gotas de rivanol al 0,2 % para 10 mls de disolución de Ag^+ N/1.000.

La disolución así preparada tiene fluorescencia verde. Al añadir disolución de BrK desde la bureta el conjunto pasa gradualmente a luminosidad amarilla que se mantiene en el transcurso de la volumetría. El viraje es que al llegar al punto de equivalencia la fase líquida cambia de fluorescencia amarilla a violeta extinguido.

Dada la gran precisión y sensibilidad de los virajes obtenidos, hacen del rivanol un indicador muy recomendado para la determinación de plata; y es especialmente útil para valorar disoluciones coloreadas que no presentan fluorescencia a la luz Wood.

En la tabla n.º XXII están reseñados los detalles prácticos de esta valoración.

TABLA NUM. XIX

Dis. de NO ₃ H	Dis. de IN gotas	Dis. de rivanol 1 % gotas	Dis. de NO ₃ K grs	Dis. de IK mls	Dis. de NO ₃ Ag mls	I puesto grs	I encontrado grs	Error aprox. %
			N/10 f=0,9995	N/10 f=1,0000				
3	4	1	1	1,01	0,0127	0,0128	+0,80	
4	6	2	2	2,01	0,0254	0,0255	+0,40	
5	12	3	5	5,02	0,0634	0,0637	+0,50	
7	20	4	10	10,05	0,1268	0,1275	+0,50	
			N/100 f=0,9995	N/100 f=1,0000	grs x 10	grs x 10		
2	3	3	2	2,00	0,0254	0,0254	0,00	
2	5	4	5	5,01	0,0634	0,0636	+0,30	
3	5	5	10	10,00	0,1268	0,1269	+0,05	
	0,2 % gotas		N/1.000 f=0,9995	N/100 f=1,0000	grs x 100	grs x 100		
4	3	3	5	0,50	0,0634	0,0636	+0,30	
6	4	5	10	1,00	0,1268	0,1269	+0,05	
6	5	5	15	1,51	0,1902	0,1916	+0,70	



TABLA NUM. XX

Dis. de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de N rivanol 1 % gotas	NO ₃ K grs	Dis de BrK mls	Dis de NO ₃ Ag mls	Br puesto grs	Br encontrado grs	Error aprox. %
			N/10 f=1,0050	N/10 f=1,0000			
1	2	1	1	1,01	0,0080	0,0080	0,00
1	4	2	2	2,02	0,0160	0,0161	+0,60
2	6	3	5	5,03	0,0402	0,0402	0,00
3	10	4	10	10,05	0,0803	0,0803	0,00
			N/100 f=1,0050	N/100 f=1,0000	grs x 10	grs x 10	
1	1	3	2	2,02	0,0160	0,0161	+0,60
1	3	4	5	5,03	0,0402	0,0402	0,00
2	5	6	10	10,06	0,0803	0,0804	+0,10
	0,2% gotas		N/1000 f=1,0050	N/100 f=1,0000	grs x 100	grs x 100	
2	2	3	1	0,50	0,0402	0,0400	-0,50
2	2	4	10	1,01	0,0803	0,0807	+0,50
2	2	4	15	1,52	0,1204	0,1214	+0,80

TABLA NUM. XXI

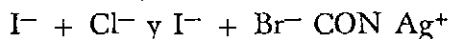
Dis. de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de rivanol 1% gotas	NO ₃ K grs	Dis. de ClK mls	Dis de NO ₃ Ag mls	Cl ⁻ puesto grs	Cl ⁻ encontrado grs	Error aprox. %
			N/10 f=1,0020	N/10 f=1,0000			
1	1	1	1	1,00	0,0035	0,0035	0,00
1	2	2	2	2,02	0,0071	0,0071	0,00
2	3	3	5	5,04	0,0177	0,0178	+0,60
3	P	4	10	10,07	0,0355	0,0357	+0,55
	0,2% gotas		N/100 f=1,0020	N/100 f=1,0000	grs x 10	grs x 10	
1	2	2	1	1,00	0,0035	0,0035	0,00
1	2	3	2	2,02	0,0071	0,0071	0,00
2	7	4	5	5,04	0,0177	0,0178	+0,60
2	12	5	10	10,10	0,0355	0,0358	+0,60

TABLA NUM. XXII

Dis. de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de rivanol 1% gotas	NO ₃ K grs	Dis de NO ₃ Ag mls	Dis de BrK mls	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox
			N/10 f=1,0000	N/10 f=f,0050			
1	2	1	1	0,99	0,0107	0,0107	0,00
1	4	2	2	2,00	0,0215	0,0216	+0,50
2	6	3	5	4,95	0,0539	0,0536	-0,55
3	8	4	10	10,00	0,1078	0,1084	+0,60
			N/100 f=1,0000	N/100 f=1,0050	grs x 10	grs x 10	
1	1	3	2	1,99	0,0215	0,0215	0,00
1	3	4	5	4,97	0,0539	0,0539	0,00
2	4	6	10	9,95	0,1078	0,1078	0,00
	0,2% gotas		N/1.000 f=1,0000	N/100 f=1,0050	grs x 100	grs x 100	
2	1	3	5	0,50	0,0539	0,0542	+0,55
2	2	4	10	1,00	0,1078	0,1084	+0,60
2	2	4	15	1,49	0,1618	0,1615	-0,20

V

EMPLEO DE LA TIOFLAVINA-S COMO INDICADOR FLUORESCENTE EN LA DETERMINACION DE LAS MEZCLAS



La tioflavina-S ha sido introducida por E. A. Kocsis, Gy. Zador y J. F. Kallos (13) como indicador fluorescente en argentometría a la luz Wood, y la emplean para la determinación de los diferentes haluros aislados y de las mezclas $I^- + Cl^-$ y $I^- + Br^-$.

Dichos autores (14) indican que la tioflavina-S tiene dos cambios de fluorescencia, uno de azul intenso a azul débil (pH 3,1-4,4) y el otro a extinguido a pH superior. Apoyándose en este hecho realizan las valoraciones citadas; y refieren que tienen un viraje intermedio (que coincide con el I^- puesto en la mezcla) por la disminución brusca de la intensidad de la fluorescencia azul del indicador, y un segundo cambio (correspondiente a la cantidad de Cl^- o Br^- presente en la misma) por la extinción total de la luminosidad del mismo.

Repetidas, por nosotros, las valoraciones de las mezclas $I^- + Cl^-$ y $I^- + Br^-$ en las condiciones recomendadas por dichos autores en su trabajo, hemos observado que el primer viraje que corresponde a la valoración de I^- , es perceptible, pero no pudimos apreciar con exactitud el segundo cambio o sea el correspondiente a los Br^- o Cl^- de las mismas respectivamente. Puesto que después de sobrepasar el punto de equivalencia para el I^- , la tioflavina-S va perdiendo gradualmente, en el curso de la volumetría, su luminosidad azul y ya es prácticamente nula antes de la total precipitación del cloruro o bromuro.

Todos los ensayos que hemos realizado en las valoraciones de estas mezclas, utilizando cantidades variables de indicador, siempre nos condujeron a resultados negativos. Pues si empleamos un exceso de tioflavina-S no se perdía totalmente la luminosidad al llegar al segundo punto de equivalencia, por lo que no apreciábamos viraje. Y si la cantidad del colorante

era menor, como ya hemos dicho, éste va perdiendo gradualmente su fluorescencia, por lo que el viraje es impreciso.

Los estudios desarrollados hasta el presente, nos han permitido determinar la causa de la gradual pérdida de fluorescencia de la tioflavina-S durante la valoración de cloruro o bromuro en las mezclas que nos ocupan. Tal causa, según nuestros puntos de vista, radica en la adsorción prematura de la forma básica del indicador aun sobre la red del *cuerpo haruro*. Lo que implica la retirada del colorante del medio, el cual al ser fijado sobre la red pierde su fluorescencia.

Si tal hipótesis era cierta, modificando las características del medio de tal forma que disminuyera el % de adsorción de la forma básica de la tioflavina-S sobre el *cuerpo cloruro* o *bromuro* sería posible realizar estas valoraciones.

Un aumento conveniente de la acidez en la superficie de la red derivado del que se haya producido al mismo tiempo en la fase líquida determinará, como ya hemos indicado en capítulos anteriores, un desplazamiento del equilibrio ácido-base del indicador hacia sus formas ácidas. Es decir, un pH suficientemente bajo disminuye el % de adsorción de la forma básica del colorante.

Mas, dado el limitado margen de pH a que este indicador es fluorescente, esta vía experimental no resultó factible de poder ser utilizada.

Pero como ya conocíamos el hecho, demostrado en estos Laboratorios (15), de que la presencia de un exceso de NO_3K disminuye el % de adsorción de las formas básicas de los colorantes. Hecho al que coadyuda también en este caso particular el que el ión NO_3^- es un «agente activante» de la fluorescencia (16). Nos indujo a realizar las determinaciones de las mezclas $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ y $\text{I}^- + \text{Br}^-$ en presencia de una cierta cantidad de aquella sal.

Efectivamente, se consigue en estas condiciones una mejora considerable en la perceptibilidad del viraje del indicador tioflavina-S para el primer cambio de fluorescencia azul intenso a azul débil. Y sobre todo es el segundo cambio —el que determina la valoración del Cl^- o Br^- de las mezclas— de fluorescencia azul a extinguido el que se hace muy brusco y preciso.

En la parte experimental detallamos las condiciones e incidencias de estas valoraciones, que como puede observarse nos han permitido utilizar a la tioflavina-S como indicador muy sensible y preciso en la argentometría a la luz ultravioleta de las mezclas $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ y $\text{I}^- + \text{Br}^-$.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10.—Contrastada como ya hemos indicado.

Disolución de IK N/10.—Id., íd.

Disolución de BrK N/10.—Id., íd.

Disolución de ClK N/10.—Id., íd.

Disolución de tioflavina-S 1 %.—Preparada disolviendo 1 gr del colorante en agua bidestilada hasta completar el volumen de 100 mls.

Procedimiento

VALORACIÓN DE LA MEZCLA $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ CON Ag^+ EMPLEANDO LA LUZ WOOD. INDICADOR TIOFLAVINA-S

A la muestra constituida por 5 mls de IK N/10 y 5 mls de ClK N/10 se le añade 3 grs de NO_3K y el indicador constituido por 5 gotas de tioflavina-S al 1 %.

La disolución así preparada expuesta a la luz Wood tiene fluorescencia azul intensa. Al ir añadiendo nitrato de plata desde la bureta el precipitado de IAg que se está formando no tiene fluorescencia y el medio posee intensa luminosidad azul. Cuando ha precipitado todo el I^- , el viraje se observa por la brusca disminución de la intensidad de la fluorescencia azul de la fase líquida.

Después, se añade 3 gotas de tioflavina-S al 1 % con lo que nuevamente el medio adquiere intensa luminosidad azul. Y se continúa la volumetría por adición de NO_3Ag N/10. El precipitado de ClAg que ahora se forma tampoco es fluorescente y la luminosidad azul queda en el medio. El viraje correspondiente al Cl^- se aprecia porque coincide con la extinción de la fluorescencia azul en el medio.

En la tabla n.º XXIV se indican los resultados analíticos medios obtenidos en cada experiencia, y las distintas desproporciones de I^- y Cl^- que hemos conseguido valorar con virajes bruscos y precisos.

VALORACIÓN DE LA MEZCLA $I^- + Br^-$ CON Ag^+ EMPLEANDO LA LUZ WOOD.
INDICADOR TIOFLAVINA-S

La preparación de las muestras, forma de valorarlas y los cambios de fluorescencia obtenidos son iguales a los ya descritos en la mezcla $I^- + Cl^-$.

Así, a 5 mls de IK N/10 y 5 mls de BrK N/10 colocados en un vaso de precipitados se les añade 3 grs de NO_3K y 5 gotas de tioflavina-S al 1 %. La disolución tiene intensa fluorescencia azul.

Al añadir NO_3Ag , el precipitado de IAg no tiene luminosidad. Cuando ha precipitado todo el I^- se observa una disminución en la intensidad de la fluorescencia azul de la fase líquida.

Para valorar el Br^- se añade nuevamente 5 gotas de tioflavina-S al 1 % con lo que el medio toma nuevamente la fluorescencia azul intensa. El viraje consiste en que se extingue esta fluorescencia azul de la tioflavina-S que coincide con la total precipitación del Br^- .

En la tabla n.º XXIII mostramos las relaciones I^-/Br^- que hemos valorado y los detalles prácticos.

TABLA NUM. XXIII

Dis de tioflavina 1 % gotas	NO ₃ K grs	Dis. de IK mls	Dis. de BrK mls	Dis. de NO ₃ Ag mls para I ⁻	Dis. de NO ₃ Ag. mls para Br ⁻	Error aprox. % para I ⁻	Error aprox. % para Br ⁻
		N/10 f=0,9995	N/10 f=1,0050	N/10 f=1,0000	N/10 f=1,0000		
6	2	2	2	2,02	2,00	+0,80	-0,60
8	2	5	2	5,02	2,00	+0,40	-0,60
12	4	10	2	10,00	2,00	+0,05	-0,60
14	4	10	5	10,02	5,00	+0,25	-0,50
18	5	10	10	10,02	10,00	+0,25	-0,55
10	3	5	5	5,00	5,02	0,00	0,00
12	3	5	10	5,04	10,02	+0,95	-0,30
6	2	2	5	2,02	5,02	+0,80	0,00

TABLA NUM. XXIV

Dis de tioflavina \$ 1 % gotas	NO ₃ K grs	Dis. de IK mls	Dis de CHK mls	Dis. de NO ₃ Ag mls para I ⁻	Dis. de NO ₃ Ag mls para Cl ⁻	Error aprox. % para I ⁻	Error aprox. % para Cl ⁻
		N/10 f=0,995	N/10 f=1,0020	N/10 f=1,0000	N/10 f=1,0000		
5	2	2	2	2,00	2,02	0,00	0,00
8	2	5	2	5,00	2,02	0,00	0,00
10	4	10	2	10,00	2,02	+0,05	0,00
12	4	10	5	10,02	5,04	+0,25	+0,60
16	5	10	10	10,02	10,04	+0,25	0,00
8	3	5	5	5,02	5,02	+0,40	0,00
10	3	5	10	5,02	10,05	+0,40	+0,30
6	2	2	5	2,02	5,00	+0,80	-0,10

CONCLUSIONES

1.—Se aportan nuevos e interesantes conocimientos teóricos acerca de la adsorción, por la superficie de las redes del hexacianoferrato (II) de plata y tiocianato de plata, de los iones del par ácido-base del agua. Para ello se sigue, con electrodo de vidrio, la evolución del pH en la fase líquida que se produce como consecuencia de dicha adsorción.

2.—Se ha estudiado igualmente el mecanismo de la adsorción de diferentes pares ácido-base colorantes, que son indicadores de adsorción, por la superficie de las redes antes citadas, midiendo potenciométricamente el pH del medio en el transcurso de la precipitación. Entre los colorantes empleados, presentamos las investigaciones con el rojo neutro y la p-etoxi-crisoidina.

3.—Como consecuencia de las investigaciones anteriores se aportan nuevos hechos que generalizan la «teoría de la neutralización» de los indicadores en fase heterogénea, extendiendo su aplicación sobre las redes de las especies $\text{SCNAg} [\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{Ag}_4$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]\text{Ag}_2$.

4.—Del conocimiento teórico sobre el comportamiento físico-químico de la red del SCNAg , hemos conseguido las valoraciones de SCN^- con Ag^+ , empleando como indicadores de adsorción los colorantes tolosafra-nina y eritrosina-B. Se explican detalladamente los mecanismos de viraje de estos indicadores.

5.—Se utilizan los indicadores de pM murexida y violeta pirocatecol, que se comportan como indicadores de adsorción, en las determinaciones de SCN^- con Ag^+ y a la inversa. Se aporta también una información sobre los procesos teóricos que se desarrollan en estas valoraciones.

6.—Se ha aplicado, con buenos resultados numéricos y virajes precisos, el sistema indicador Cu^{+2} -murexida en la determinación de Ag^+ con SCN^- .

7.—Se ha efectuado la determinación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ con Ag^+ utilizando el sistema indicador Hg^{+2} -difenilcarbocida. Se acompaña gráficas po-

tenciométricas que aclaran el mecanismo del sistema indicador mencionado en esta hexacianoferratometría.

8.—Se ha conseguido la valoración de Ag^+ con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ utilizando, como indicadores de adsorción los colorantes de pM murexida y violeta pirocatecol que hemos comprobado, se comportan en su funcionamiento de viraje como indicadores de adsorción de tipo ácido-base.

9.—Se ha utilizado el indicador eritrosina-B en la determinación argentométrica de las mezclas $\text{I}^- + \text{SCN}^-$ y $\text{I}^- + \text{Br}^-$, consiguiéndose el primer viraje, para I^- , en medio alcalino y el segundo, para SCN^- , o Br^- respectivamente en medio ácido. Ambos puntos con buenos resultados numéricos.

10.—Se ha realizado un amplio estudio potenciométrico sobre el comportamiento físico-químico del sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ en argentometría.

11.—Como aplicación a los estudios teóricos sobre la oxi-adsorción, deducidos del apartado anterior, se han conseguido las valoraciones de las mezclas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{I}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Br}^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{Cl}^-$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} + \text{SCN}^-$. Valorando el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ con disolución de Zn^{+2} y seguidamente el ión haluro correspondiente con disolución de nitrato de plata. Se ha utilizado para la determinación el sistema indicador $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ -o-dianisidina.

12.—Con el fin de ampliar la «teoría de la neutralización» de los indicadores de adsorción dentro del campo de la luz ultravioleta, hemos iniciado satisfactoriamente estos estudios con el empleo de un grupo de indicadores fluorescentes que pueden considerarse ya como clásicos.

13.—Entre las aplicaciones conseguidas bajo la luz Wood, hemos logrado las valoraciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ con Ag^+ empleando la eosina como indicador fluorescente.

14.—Se utiliza el indicador fluorescente rivanol en las determinaciones de I^- , Br^- , Cl^- y SCN^- con Ag^+ y a la inversa. Los resultados obtenidos son correctos y los virajes muy sensibles y precisos.

15.—Por último, hemos introducido ciertas modificaciones en la determinación de las mezclas $\text{I}^- + \text{Br}^-$ y $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ con Ag^+ con el indicador fluorescente tioflavina-S. De esta forma se han mejorado notablemente la perceptibilidad de los virajes correspondientes a la valoración de ambos componentes de estas mezclas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. SIERRA: «Consideraciones sobre los indicadores clásicos de adsorción y nuevas aplicaciones analíticas», y «Los indicadores de adsorción tipo fenosafranina» Consideraciones números 3 y 40 del 15.º Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. Lisboa, septiembre 1956.
- (2) E. SCHULEK y E. PUNGOR: *Anal. Chem. Acta*, 4, 228 (1950); *Idem.* 150, 166-78 (1956).
- (3) E. PUNGOR y H. E. ROKOSINYIH: *Z. Anal. Chem.* 150, 162 (1957).
- (4) F. SIERRA y L. MONTANER: «El indicador rojo neutro y los efectos de su neutralización en fases de distinta fuerza ácida». *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 57 B, 361 (1961).
- (5) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: «Los indicadores en fase heterogénea y la fotólisis. La fenosafranina y la rodamina 6 G» *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 57 B, 369 (1961).
- (6) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: «La influencia de los iones plata polivalentes en las argentometrías con indicadores de adsorción». *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 59 B, 263 (1963).
- (7) E. CHIRNOAGA: *Z. Anal. Chem.*, 101, 31 (1931).
- (8) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: «El sistema Ag^{+2} -difenilcarbocida como indicador ácido-base en fase heterogénea. *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 54 B, 541 (1958).
- (9) G. GUILLÉN: «Utilización analítica del ión ferrocianuro». Tesis Doctoral. *Anal. Univ. Murcia, Curso* (1934).
- (10) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATEH: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 47 B, 269 (1951); *Idem.* 47 B, 439 (1951); *Idem.* 48 B, 457 (1952).
- (11) F. SIERRA y F. ROMOJARO: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 49 B, 127 (1953); *Idem.* 351 (1953).
- (12) F. SIERRA y F. BURRIEL: «Indicadores redox en fase heterogénea y sus aplicaciones analíticas». *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 52 B, 459 (1956).
- (13) E. A. KOCSIS, GY. ZADOR y J. F. KALLOS: *Z. Anal. Chem.*, 126, 138-47 (1943).
- (14) E. A. KOCSIS y G. ZADOR: *Z. Anal. Chem.*, 124, 274-7 (1943).
- (15) F. SIERRA, G. ASENSI y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: «Modificaciones de la actividad iónica en fase heterogénea». *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 53 B, 607 (1957).
- (16) F. VYDRA, V. MATRKOVA y R. PRIBIL: *Collection Czech. Chem. Commun* 26 2449 (1961).
- (17) J. BOGNAR: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 19, 433 (1959).
- (18) J. BOGNAR: *Magyar Kém. Polyoirat*, 65, 223 (1959); *Idem.* 227 (1959).
- (19) F. SIERRA y F. BURRIEL: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 31 B, 129 (1933); *Idem.* 32 B, 87 (1934).
- (20) F. BURRIEL: *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 33, 692 (1935).
- (21) A. B. CRAWFORD y E. BISHOP: *J. of the Roy. Tech. Coll. Glasgo*, 5, 52 parte I (1950).
- (22) C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: «La acidez en los indicadores de adsorción. Nuevas aplicaciones analíticas». Tesis Doctoral. *Anal. Univ. Murcia. Curso* 1956-57. Vol. XV, n.º 1.
- (23) K. FAJANS y O. HESSEL: *Z. Elektrochem.* 29, 495 (1923).
- (24) K. FAJANS y V. BECKERATH: *Z. Physik. Chem. A*, 97, 478 (1921).
- (25) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO: «La eosina como indicador de neutralización en fase heterogénea». *Anal. Soc. Esp. F. y Q.*, 53 B, 429 (1957).
- (26) A. DEL CAMPO y F. SIERRA: IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada (1930), tomo VI.

