

Formación y estabilización de altos estados de valencia de la plata

POR

JOSE ANTONIO SANCHEZ MANZANARES

INTRODUCCION Y OBJETO DEL TRABAJO

Esta Memoria es la cifra de una investigación asumida con el propósito de despejar las incógnitas que plantean ciertos procesos analíticos relacionados con la formación y estabilización de los altos estados de valencia de la plata.

Los iones polivalentes de la plata se han originado, en unos casos, por la acción de oxidantes enérgicos, y en otros, en virtud de transformaciones de origen actínico sustentadas por las condiciones electrónicas especialmente favorables que se dan en la superficie de la fase sólida de los compuestos de plata estudiados.

Creemos que la base de estas transformaciones actínicas reside en una reacción de dismutación que engendra plata metálica y plata pluripositiva a partir de la plata unipositiva.

Desde el punto de vista químico, la idea de esta dismutación se ofrece como sugerencia inmedita al contemplar la secuencia de dismutaciones puesta de manifiesto en el grupo I B por los iones unipositivos del cobre y del oro. No dejaría de ser anómalo que se alterase la secuencia de esa propiedad con el miembro intermedio del grupo.

Desde el punto de vista energético, el óbice que supone la diferencia entre la energía necesaria para la dismutación y la energía aportada por



las frecuencias de radiación aplicadas puede salvarse por la conjunción catalítica de ciertos factores que disminuyen la energía de activación del proceso. Entre estos factores figuran las distorsiones del orden geométrico cristalino, la presencia de impurezas que modifican selectivamente el flujo de electrones o de huecos positivos en los niveles conductivos del cristal, y la energía de adsorción.

La estabilización de estos iones pluripositivos se ha realizado, en líneas generales, empleando agentes quelantes poliaminopolicarboxilados en los medios continuos, y compuestos del grupo de los colorantes indicadores, en los discontinuos.

En el estado actual de los estudios no podemos todavía afirmar de modo conclusivo si esta plata polivalente es dipositiva, tripositiva o una mezcla de ambas, debido principalmente a que no disponemos de los medios instrumentales que nos proporcionarían los datos magnéticos necesarios para la definición.

El área en que se desarrollan estas investigaciones goza de una situación estratégica en la topografía experimental de hoy. Verdadera encrucijada de direcciones exploradoras, está vinculada a algunas de las ramas más jóvenes y prometedoras de la química actual.

La aportación más importante se refiere a la formación y estabilización de estados de oxidación no usuales, que se confunde con el campo, en rápida expansión actual, de la química de los componentes de coordinación.

Se examinan fenómenos de naturaleza fotoquímica, entre los que destacan la actividad fotosensibilizadora de algunos colorantes, y la complicada sinergia química que se opera en las superficies reticulares por interacción de la luz con la virtualidad electrónica que brindan las estructuras del estado sólido.

En el terreno de la química teórica supone una contribución al conocimiento de las similitudes periódicas de los metales del grupo del cobre. En este sentido hemos iniciado una labor experimental sobre el cobre tripositivo, labor que, por encontrarse todavía incompleta, hemos preferido no incluir en esta Memoria.

Reacciones y métodos de química analítica vienen a ser clarificados por una inteligencia más íntima de los fenómenos en que se fundamentan. Al tiempo que se deducen aplicaciones, como ilustración de teorías de carácter general y sistemático.

No existe en la bibliografía noticia alguna relativa a la formación de complejos entre la plata polivalente y las moléculas poliaminopolicarboxiladas empleadas en este trabajo, por lo que estas investigaciones han tenido que basarse en hechos descubiertos en estos Laboratorios en el curso de experimentos sobre indicadores de adsorción en argentometrías.

Después de confirmar la existencia de un complejo de $\text{Ag}(+n)$ y AEDT, hemos extendido la actividad experimental a otras especies de estructuras parecidas al AEDT y uso analítico semejante como son el AEGT, ANT, ADCT y ADTP, cuyos complejos con $\text{Ag}(+n)$ son caarakterizados por espectrofotometría en el capítulo I.

En el capítulo II se comprueba la generación fotoquímica de plata pluripositiva, en presencia de eritrosina B como sensibilizador, mediante la complejación de esta plata pluripositiva por el AEDT y el AEGT, cuyos complejos se detectan espectrofotométricamente.

La teoría de la dismutación fotoquímica consigue una nueva prueba en el capítulo III, esta vez por vía potenciométrica.

Y, finalmente, se consiguen aplicaciones analíticas de esta teoría en forma de volumetrías en las que se emplea la tionina como indicador de adsorción del tipo de la fenosafranina, lo que constituye el contenido del último capítulo.

Estos estudios tienen como pivote el haz de temas, trabajos e ideas que viene desarrollando en los últimos años el equipo de investigación que dirige el Profesor Sierra, y lo que, posiblemente, hay en ellos de más entidad es lo que tienen de proyecto, motivo y promesa para lo futuro.

CAPITULO I

LA PLATA POLIVALENTE Y LOS AGENTES QUELANTES
POLIAMINOPOLICARBOXILADOS

La formación por vez primera de un compuesto complejo entre el etileno-diamino-tetraacetato-dihidrógeno-disódico y la plata polivalente ha sido uno de los logros conseguidos en estos Laboratorios en los últimos años, y de él se ha dado cuenta recientemente en trabajos realizados en los mismos.

Uno de los trabajos en esta dirección fue el realizado por Sierra y Asensi, comprobado posteriormente por el graduando, quienes con el YH_2^{-2} complejaron los Ag^n+ formados por oxidación de los Ag^{1+} por el persulfato potásico en presencia de dicho agente quelatante a un pH adecuado. El compuesto resultante presenta color amarillo. Una verificación por nuestra parte de aquellos experimentos, con distintas concentraciones dentro de un cierto intervalo, parece indicar que la proporción del complejo de plata polivalente formado aumenta linealmente respecto de la cantidad de iones Ag^{1+} presentes en el proceso de oxidación, lo que, a nuestro modo de ver, constituye una prueba provisional de que el referido compuesto amarillo no es un producto de oxidación del propio agente complejante.

Tomando este descubrimiento como apoyatura, se ha abierto un nuevo horizonte de investigación que subtiende los secuestrantes poliamino-policarboxilados como complejantes, y, por consiguiente, estabilizadores de los iones plata con carga positiva superior a uno; iones que se obtienen bajo la acción de compuestos de elevada capacidad oxidante o como resultado de procesos fotoquímicos.

Los secuestrantes poliaminopolicarboxilados instrumentos de la investigación han sido, además del AEDT: El ácido 1:2-diamino-ciclohexano-tetraacético (ADCT). El ácido etilén glicol bis (β -aminoetil eter)-N,N'-tetraacético (AEGT), el ácido nitrilotriacético (ANT), y el ácido dietileno-triamino-pentaacético (ADTP).



Poniendo en contacto cada uno de estos quelantes con disoluciones de persulfato potásico y nitrato de plata, en presencia de una mezcla reguladora de bórax-ácido bórico a un pH aproximado de 7,7, y en las concentraciones que se detallan en la parte experimental de este artículo, se ha conseguido en todos los casos una disolución de color amarillo, cuyo análisis espectrofotométrico revela un máximo característico de absorción a una longitud de onda de unas 420 m μ .

De la consideración de un conjunto de argumentos convergentes, que más adelante se desarrollan, se desprende que el máximo aludido corresponde a la especie compleja quelón-plata polivalente.

En la formación de esta especie compleja resulta imprescindible la estabilización del pH a un valor aproximado de 7,5. Si el pH inicial es ácido, aun cuando sólo sea ligeramente, no aparece el color amarillo debido a que el quelante está parcial o totalmente en forma de ácido carboxílico que impide el establecimiento del quelato que los iones de plata polivalente. También hemos podido comprobar que durante la formación del color amarillo disminuye el pH de la disolución, consecuencia evidente de la expulsión de hidrogeniones al medio al crearse los enlaces del quelato. Esta disminución del pH debe ser compensada por la adición de álcalis o, mejor, por la presencia de una mezcla reguladora, pues de lo contrario el color amarillo se desvanece rápidamente. Si el pH se hace superior a 8, aparte de que precipita el Ag₂O, se observa una descomposición casi instantánea, precedida de la aparición fugaz de un amarillo intenso, lo que se debe probablemente a la exaltación de la actividad fotoquímica de los iones Ag⁺¹ estimulada por dos causas concomitantes: El medio básico y la ubicación de estos iones en una red sólida.

En las figuras (1-1), (1-2), (1-4) se representan los barridos espectrofotométricos efectuados sobre las cuatro especies complejas obtenidas del modo que acabamos de comentar.

Por otra parte, hemos conseguido estas disoluciones amarillas en el caso del ácido 1:2 diamino-ciclohexano-tetraacético y del ácido dietileno-triamino-pentaacético por un camino distinto. Figuras 1-5 y 1-6.

Disolviendo el óxido de Ag(+2), de fórmula AgO, en estos quelones, previamente llevados hasta un pH aproximadamente neutro, aparece el mismo color amarillo que se muestra en el caso de la oxidación con persulfato. Examinando con el espectrofotómetro estas disoluciones amarillas se comprueba que tienen un máximo de absorción prácticamente en la misma frecuencia que los complejos producidos con persulfato. La ligera diferencia puede atribuirse a que el AgO no es una especie pura (1), sino que, probablemente, contiene junto a la Ag(+2), una cantidad no despreciable de Ag(+3), además de Ag(+1) y Ag(0), y a que en el curso de las

operaciones las proporciones relativas de estos estados de oxidación cambian.

El análisis de los hechos encontrados en el laboratorio y su confrontación con la información de que se dispone hoy acerca del tema nos lleva a la conclusión de que las combinaciones descubiertas en el curso de nuestra investigación son complejos formados por los agentes quelatantes y la plata pluripositiva.

En primer lugar, frente a la posible objeción de que el color amarillo de las disoluciones obtenidas se deba a algún producto de oxidación de los quelones por el persulfato hay que oponer el resultado de una serie de ensayos que demuestran que el persulfato no oxida a los quelones aquí empleados en las condiciones físicas y químicas, salvo el nitrato de plata, en que se produce la coloración amarilla.

Ni siquiera en presencia de posibles catalizadores como son el $\text{Cu}(+2)$ y el $\text{Mn}(+2)$ es capaz el persulfato de conseguir esta oxidación, de acuerdo con los ensayos que hemos realizado en este sentido.

Cabe aún la posibilidad de suponer que si bien el persulfato no oxida en forma apreciable a estos agentes complejantes en las condiciones de nuestra investigación, sí pudiera hacerlo en presencia del catión ($\text{Ag}+1$), que actuaría de catalizador, de suerte análoga a lo que ocurre en varias reacciones muy conocidas. Sin embargo, veremos a continuación que esta idea es incompatible con los hechos comprobados.

Es improbable que cinco quelones diferentes —los cuatro citados y el AEDT— den, como producto de la hipotética oxidación catalítica, la misma especie química caracterizada por un máximo de absorción espectrofotométrico perfectamente definido. Al propio tiempo, los compuestos complejos de la $\text{Ag}(+2)$ y de la $\text{Ag}(+3)$ con otros diversos estabilizantes descritos en la bibliografía (2), (3), (4), tienen color amarillo, amarillo anaranjado, y en alguno casos, rojo; y nosotros hemos observado, por ejemplo, en el caso del ácido nitrilotriacético que su conjunto de $\text{Ag}(+n)$ es a simple vista y a concentraciones elevadas rojo anaranjado. En general, al aumentar las concentraciones de estos quelones los tonos amarillos derivan a anaranjados.

En las condiciones que se describen en esta Memoria las combinaciones quelón- $\text{Ag}(+n)$ no son completamente estables; después de un cierto tiempo, variable según el quelón, acaban por descomponerse: El color desaparece del medio y simultáneamente se observa un depósito de plata metálica. Aquí hay dos hechos que se oponen a la supuesta oxidación catalítica del quelón: el primero es la aparición de plata metálica, que rechaza el papel meramente catalítico para el nitrato de plata; el segundo, la coincidencia en el tiempo de la desaparición del color amarillo y la

aparición de plata metálica, difícil de explicar si se supone que el amarillo se debe a un producto de oxidación del complejante, y fácil de entender como retroceso en el equilibrio de complejación de la $Ag(+n)$ al disminuir la actividad de este ión por reducción a plata metálica.

Por otra parte, está definitivamente comprobado que si el pH es inferior a 7 no aparece el color amarillo. También esto va contra el supuesto de la oxidación del complejante, toda vez que el poder oxidante del persulfato se eleva en medio ácido, a la vez que el compuesto poliamino-policarboxilado es más oxidable en este medio por tener sus grupos carboxilo como tales, y no en forma de sales sódicas, más resistentes a la oxidación. En cambio, esta exigencia de pH neutro se articula perfectamente con la idea de formación de un complejo, pues un medio ácido reprimiría esta formación al mantener el quelatante en su forma ácida.

Otra prueba la constituye la obtención del mismo color amarillo, disolviendo el AgO en los secuestrantes, en ausencia de persulfato.

Y finalmente, está el hecho de que el complejo AEDT- Ag^{n+} caracterizado por la misma banda espectrofotométrica que sus homólogos de los otros quelones, ha sido formado, no sólo en ausencia de persulfato, sino de cualquier otro reactivo oxidante. Esto lo hemos conseguido, según se describe detalladamente en el capítulo (II), exponiendo a una luz intensa una dispersión coloidal de eritrosinato de plata, en presencia de AEDT.

También se ha conseguido, mediante un proceso análogo, AEGT- Ag^{n+} por reacción fotoquímica con eritrosina.

El color amarillo que en general exhiben estos compuestos no se debe a una combinación de la Ag^{n+} con los aniones persulfato, nitrato o borato, aislados o copartícipes, porque este color no aparece en ausencia del complejante.

Naturalmente, no todos los quelones forman el complejo con la misma rapidez. Se ha observado que el AEGT lo forma con facilidad, en tanto que el más lento es el ADCT, probablemente debido a factores estéricos. El complejo de ADCT es también el más inestable.

La luz resulta una variable aceleratriz, seguramente por su intervención en la cinética de oxidación de la $Ag(+1)$ por el persulfato; pero no es imprescindible, como demuestra la formación del complejo a la oscuridad. En la gráfica 1-7 vemos el efecto comparativo entre la producción del complejo a la luz y a la oscuridad.

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 1-1

AEGT-Agⁿ

obtenido con persulfato

$m\mu$	D. Opt.
370	0,275
380	0,320
390	0,365
400	0,415
410	0,455
420	0,480
430	0,470
440	0,430
450	0,375
460	0,320
470	0,275
480	0,235
490	0,200
500	0,170
550	0,100

Figura 1-2

ADCT-Agⁿ

obtenido con persulfato

$m\mu$	D. Opt.
370	0,235
380	0,270
390	0,310
400	0,340
410	0,360
420	0,370
430	0,370
440	0,340
450	0,305
460	0,270
470	0,240
480	0,220
490	0,200
500	0,185
550	0,130

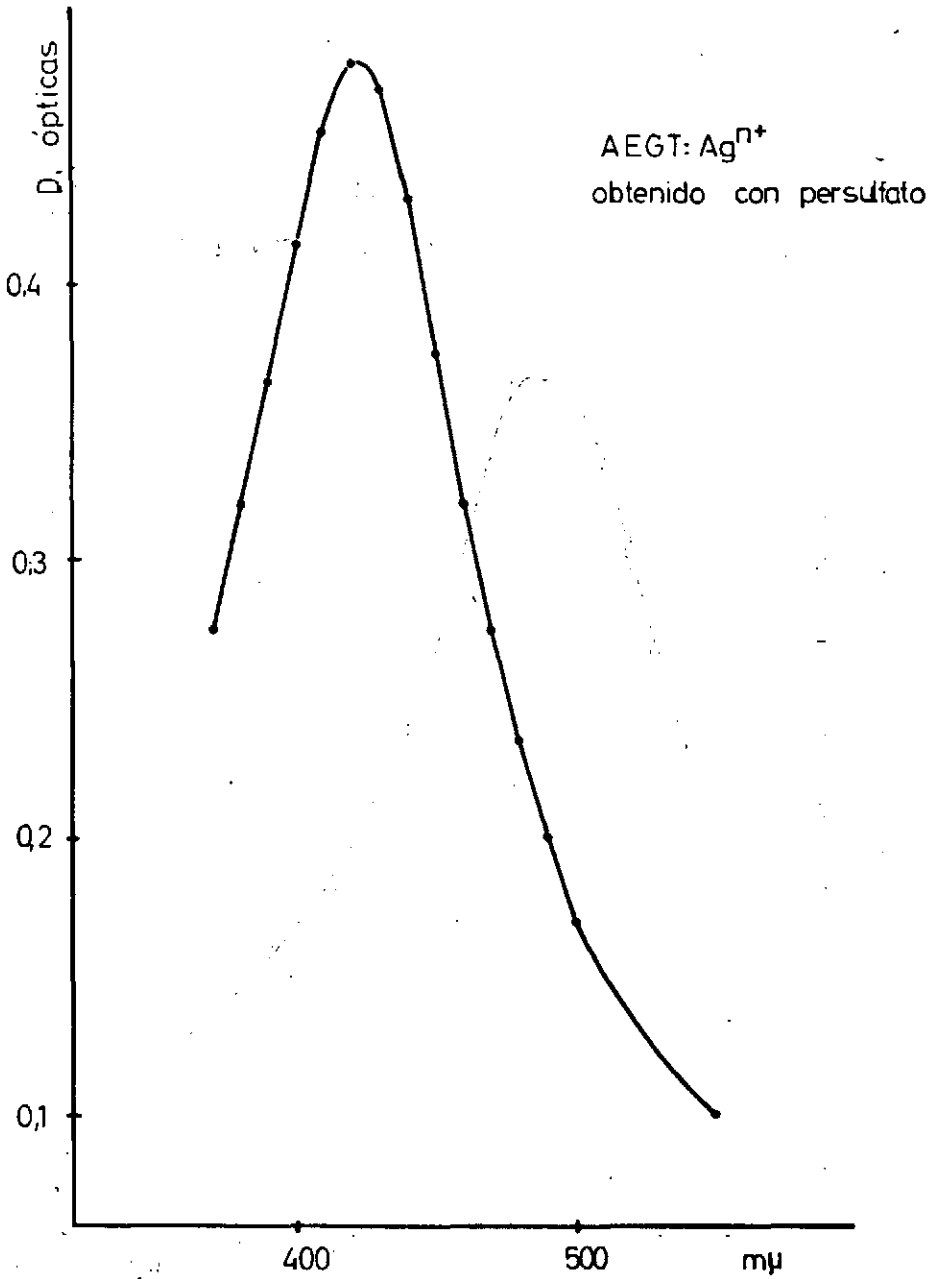


Fig. 1-1.



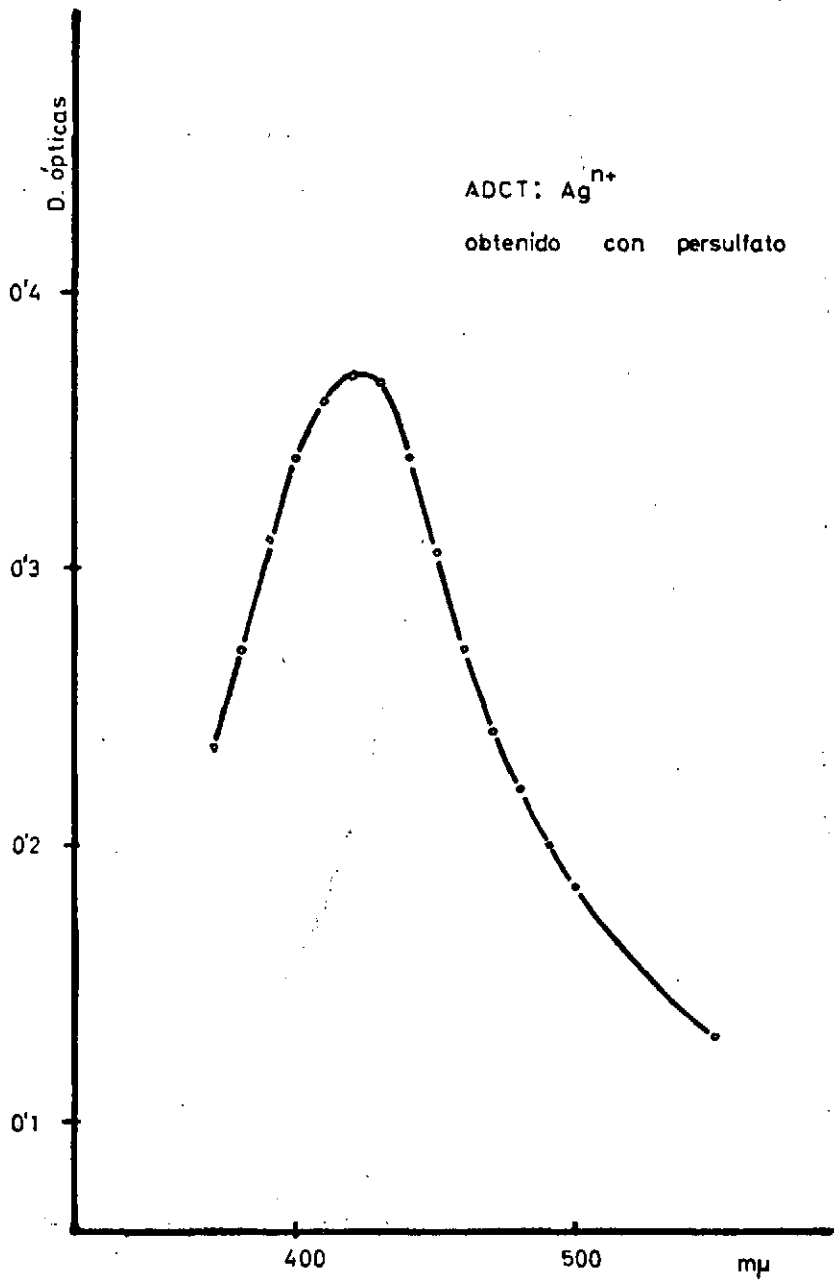


Fig. 1-2

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 1-3

ANT-Agⁿ

obtenido con persulfato

$m\mu$	D. Opt.
370	0,225
380	0,270
390	0,305
400	0,335
410	0,350
420	0,360
430	0,355
440	0,340
40	0,315
460	0,290
470	0,260
480	0,230
490	0,205
500	0,185
550	0,125

Figura 1-4

ADTP-Agⁿ

obtenido con persulfato

$m\mu$	D. Opt.
370	0,230
380	0,245
390	0,260
400	0,280
410	0,300
420	0,310
430	0,305
440	0,280
450	0,255
460	0,215
470	0,180
480	0,145
490	0,120
500	0,100
550	0,050

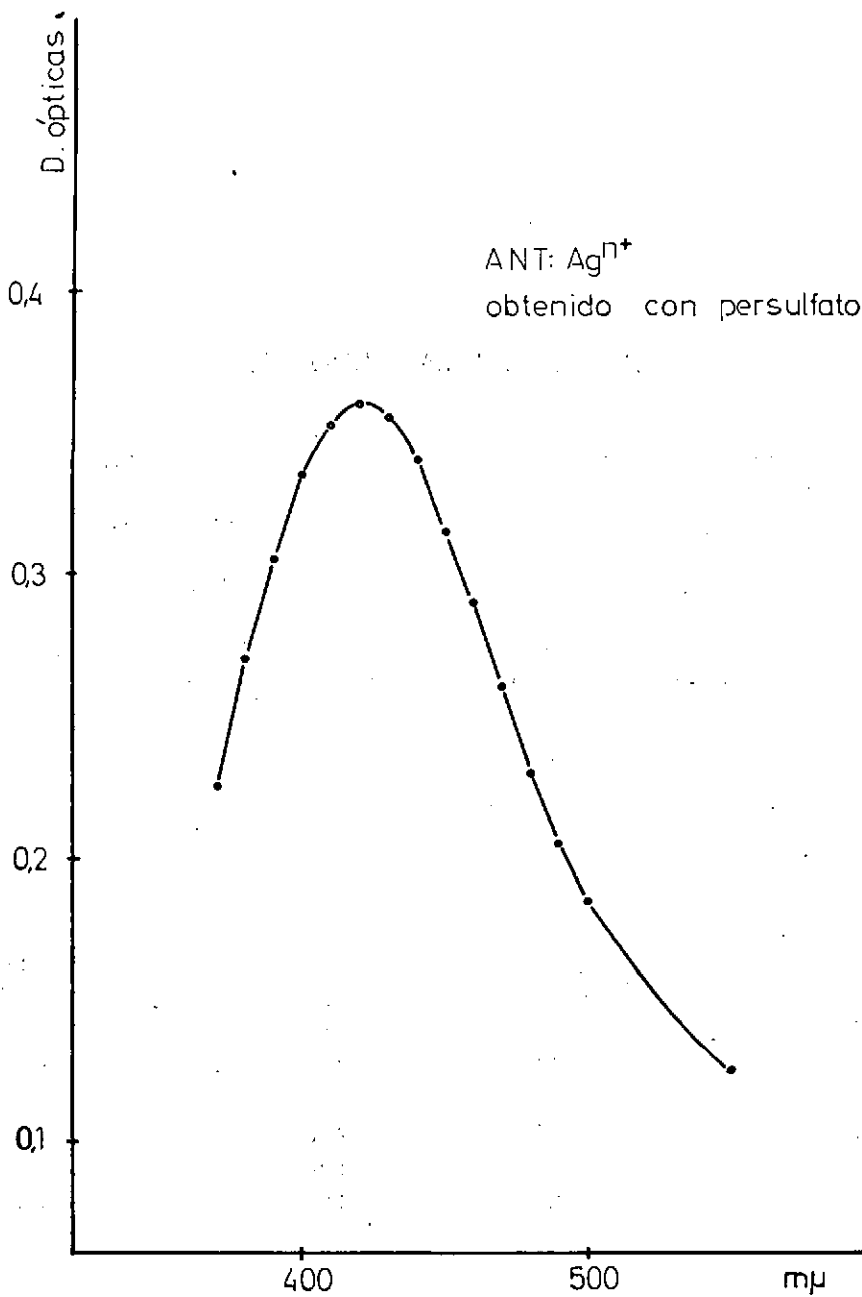


Fig. 1-3

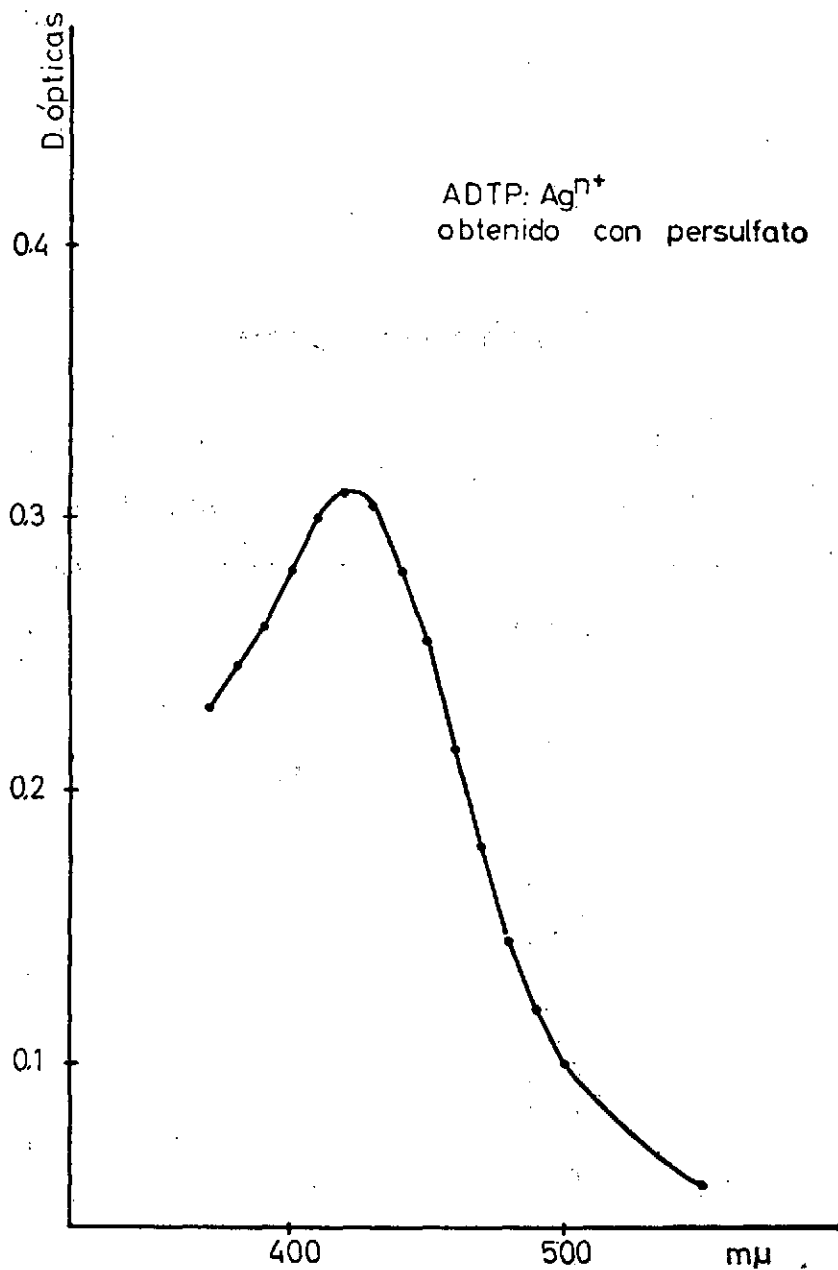


Fig. 1-4

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 1-5

ADCT-Ag⁺n

obtenido con AgO

m μ	D. Opt.
370	0,330
380	0,350
390	0,360
400	0,370
410	0,380
420	0,375
430	0,350
440	0,310
450	0,270
460	0,230
470	0,195
480	0,165
490	0,145
500	0,130
550	0,095

Figura 1-6

ADTP-Ag⁺n

obtenido con AgO

m μ	D. Opt.
370	0,165
380	0,180
390	0,200
400	0,205
410	0,215
420	0,210
430	0,200
440	0,180
450	0,155
460	0,135
470	0,115
480	0,100
490	0,080
500	0,070
550	0,040

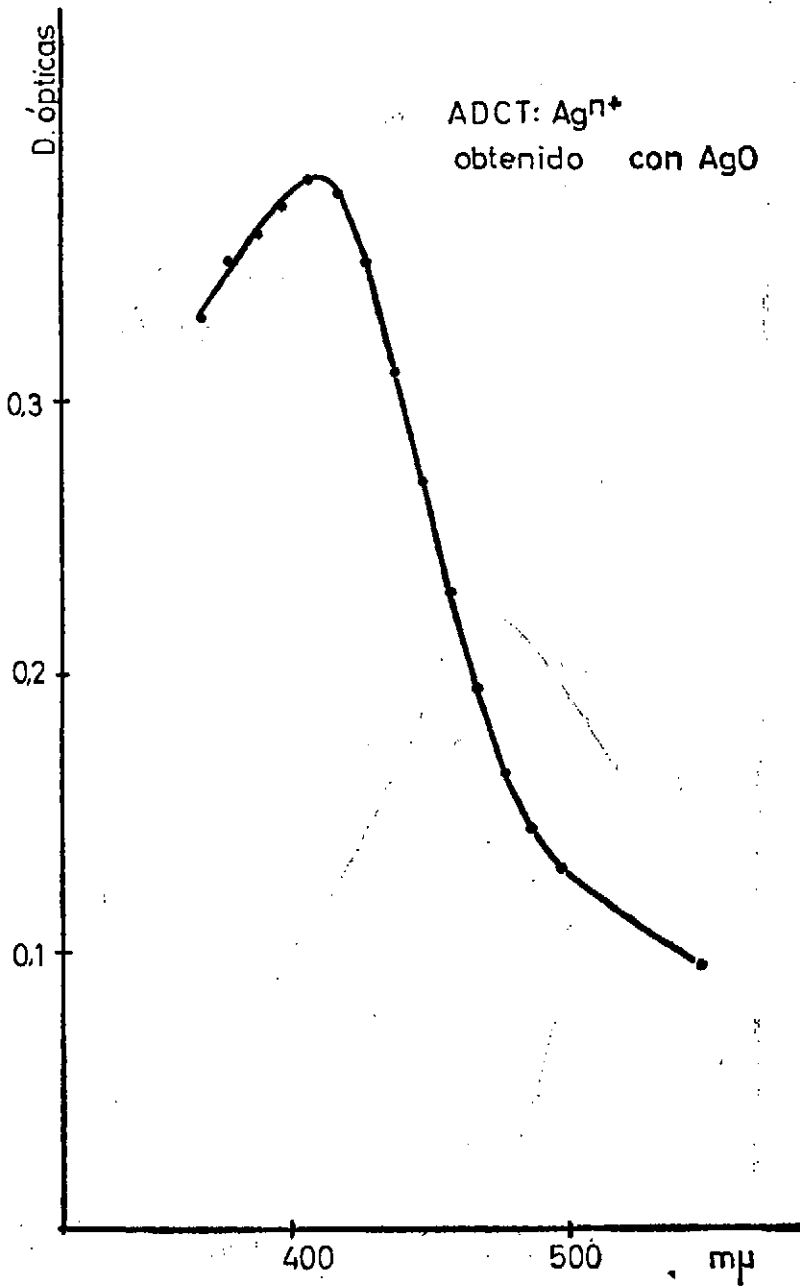


Fig: 1-5

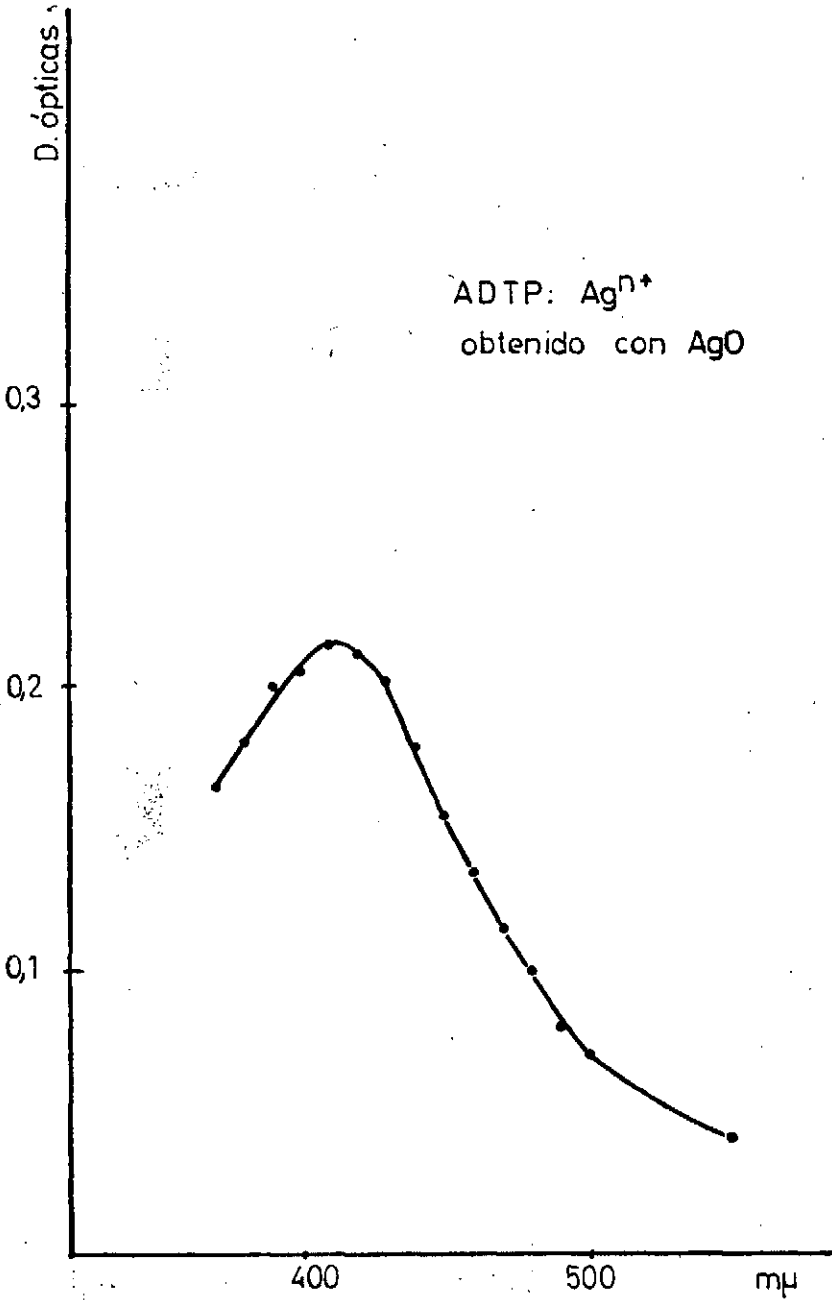


Fig. 1-6

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 1-7

AEDT-Agⁿ

formado bajo iluminación

formado en la oscuridad

Gráfica I

Gráfica II

<u>mμ</u>	<u>D. Opt.</u>	<u>mμ</u>	<u>D. Opt.</u>
350	0,515	350	0,332
360	0,705	360	0,440
370	0,895	370	0,535
380	1,065	380	0,645
390	1,205	390	0,740
400	1,300	400	0,810
410	1,355	410	0,840
420	1,35	420	0,830
430	1,285	430	0,766
440	1,140	440	0,670
450	0,920	450	0,538
460	0,695	460	0,435
470	0,505	470	0,365
480	0,400	480	0,293
490	0,295	490	0,240
500	0,230	500	0,202
510	0,177	510	0,170
520	0,140	520	0,142
530	0,110	530	0,124
540	0,100	540	0,100
550	0,080	550	0,088
600	0,045	600	0,055
650	0,035	650	0,046

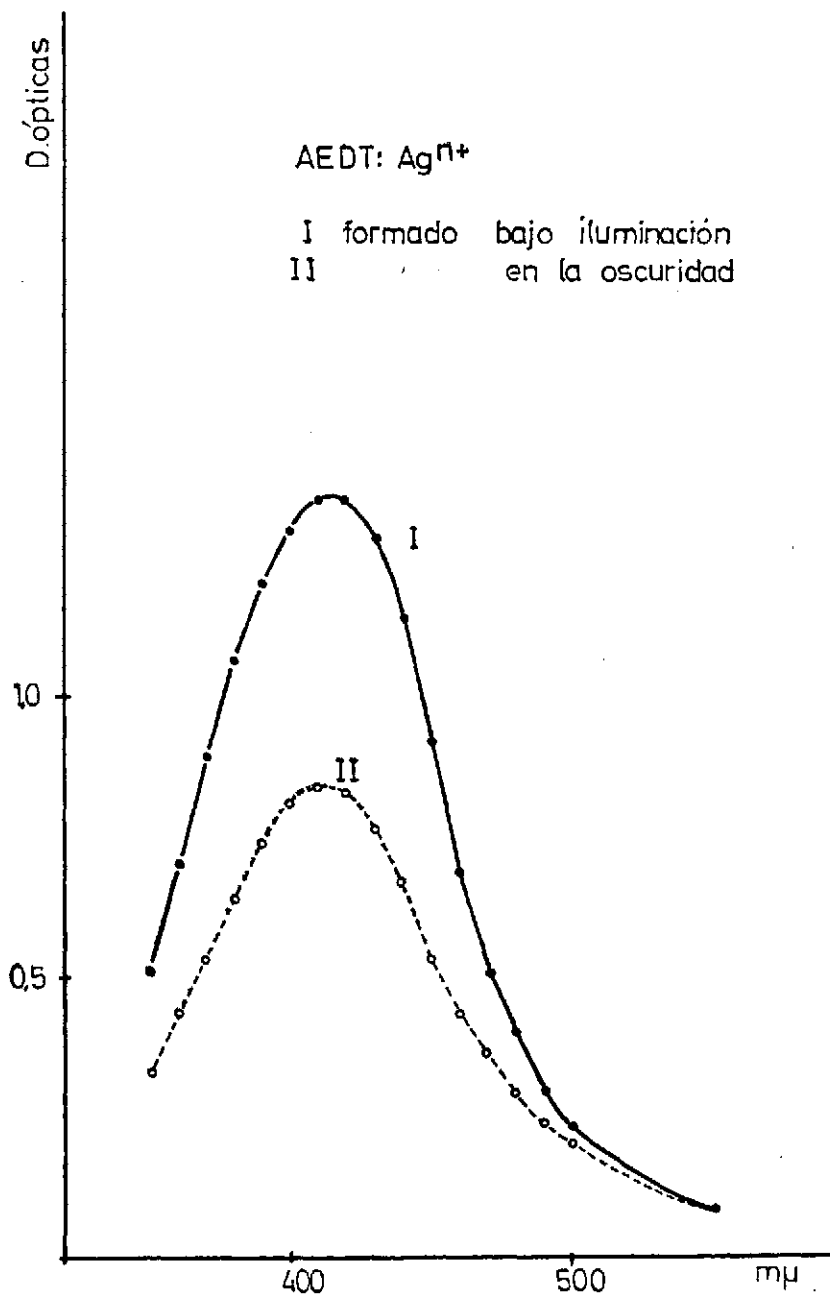


Fig. 1-7

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de nitrato de plata 0,01 M

Se prepara exactamente por pesada directa del producto desecado a 80° C, una disolución 0,1 molar. Por disolución exacta en matraz aforado contrastado se obtiene la 0,01 M.

Disolución de persulfato sódico 0,1 M

La cantidad necesaria de persulfato para preparar 500 mls. se pesa aproximadamente, se disuelve en agua, y se completa el volumen hasta medio litro. La disolución se renueva cada 20 días, los necesarios para que se inicie la descomposición de la especie.

Disolución reguladora bórax-bórico de pH aproximadamente 7,5

Se pesan 5,79 grs. de tetraborato sódico decahidratado y 21,012 grs. de ácido bórico. Se mezclan y trituran en un mortero con un poco de agua destilada, y la papilla formada se agrega a unos 200 mls. de agua, en la cual se disuelve rápidamente. El conjunto se enrasa hasta 500 mls. El pH exacto de esta disolución, medido en el potenciómetro con un electrodo de vidrio resultó ser = 7,46.

Disolución de AEDT-Na₂ 0,1 M.

Se prepara por disolución de la sal disódica YH_2Na_2 en agua. Después de desecado el producto comercial a 80° C, responde a la fórmula $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y puede pesarse directamente como sustancia tipo primario. Se disolvieron 37,21 grs. en un volumen total de 1.000 mls.

En algunas ocasiones, hemos podido comprobar la presencia de cloruros en el producto comercial, lo que constituye un obstáculo para la formación y estabilización del complejo AEDT- Ag^{+n} debido a la precipitación de los iones Ag^{+} en forma de ClAg y su ulterior descomposición actínica.

Para vencer esta dificultad, hemos ensayado dos procedimientos: El primero consiste en precipitar previamente los cloruros que acompañan al AEDT- H_2Na_2 con nitrato de plata en exceso, coagular el coloide y separar el precipitado subsiguiente: El segundo, supone la precipitación del ácido YH_4 por disminución del pH con ácido nítrico diluido; el precipitado de YH_4 se lava reeptidas veces con agua bidestilada que disuelve y arrastra los cloruros; después se eleva el pH hasta 4,8 con hidróxido sódico hasta conseguir la sal disódica YH_2Na_2 exenta de cloruros.

Disolución de ANT- Na_2 0,1 M

Se disuelven 19,11 grs. de ácido nitrilotriacético y 7,5 grs. de hidróxido sódico en 200 mls., aproximadamente, de agua caliente. Después de enfriar, se añaden unas gotas de rojo de metilo y la disolución se valora frente a una disolución 0,1 N de hidróxido sódico hasta que el último vestigio de color rojizo desaparece. Entonces se diluye a 1.000 mls. con agua. La disolución tiene un pH alrededor de 6,0 y contiene la sal disódica XHN_2 .

Cuando el ácido nitrilotriacético lleva cloruros se purifica del mismo modo que el AEDT- H_2Na_2 .

Disoluciones de ADCT, ADTP y AEGT

Se pesan aproximadamente las cantidades necesarias para preparar sendas disoluciones 0,1 M de 1.000 mls., y luego se disuelven en una disolución diluida de hidróxido sódico hasta pH aproximadamente neutro.

Oxido de plata divalente sólido (AgO)

Preparado según el procedimiento recomendado por Scatturín. Se miden 50 mls. de persulfato potásico 0,1 M, se añaden 2 mls. de hidróxido sódico al 20 % y el conjunto colocado en un vaso, se agita de modo continuo con un agitador magnético, al tiempo que calienta a unos 70, C como máximo. Desde una bureta se deja caer nitrato de plata 0,1 M, de manera que se obtenga una velocidad de adición de unas 4-5 gotas por minuto. Cuando se han añadido 40 mls. de nitrato de plata se interrumpe la opera-

ción, aunque se deja bajo la acción del calor y la agitación unos 20-30 minutos más. Entonces se filtra a través de una placa de vidrio, se lava varias veces con agua fría y se deseca durante varias horas en la estufa a 60-70° C. El AgO obtenido es una masa negra de aspecto pulverulento, mate.

APARATOS EMPLEADOS

Para las medidas absorciométricas se ha utilizado un espectrofotómetro Beckman, modelo B.

La agitación se efectuó con un agitador magnético Metrohm.

Lámpara de luz blanca de 100 watos.

PROCEDIMIENTO

Características de la figura 1-1

Se toman 10 mls. de disolución 0,1 M de AEGT preparada como se indica en el apartado "Reactivos utilizados" y se mezclan con 5 mls. de disolución reguladora de bórox-bórico, 5 mls. de persulfato potásico 0,1 M y 0,5 mls. de nitrato de plata 0,1 M. Con disolución de hidróxido sódico se fija el pH en 7. Luego se eleva el conjunto hasta un volumen de 25 mls.

Inmediatamente aparece un color amarillo que se intensifica con rapidez, hasta el punto de resultar demasiado intenso para una lectura espectrofotométrica de cierta precisión. Entonces se diluye hasta una octava parte de su concentración inicial, y se mide su densidad óptica en cubeta de 1 cm.

Características de la figura 1-2

Se mezclan en este orden: 10 mls. de disolución 0,1 M de ADCT, 5 mls. de reguladora bórox-bórico, 5 mls. de persulfato potásico 0,1 M y 0,5 mls. de nitrato de plata 0,1 M. Se ajusta el pH a 7, y se enrasa a 25 mls.

No aparece color de inmediato, pero después de media hora sí lo tiene. Con el fin de enmarcar la densidad óptica de la muestra en unos valores de convenientes, diluye a doble volumen y mido en cubeta de 1 cm.

Características de la figura 1-3

Reunimos 20 mls. de ANT 0,1 M, 25 mls. de agua bidestilada y 5 mls. de nitrato de plata 0,1 M. En el caso particular del ANT que nosotros

utilizamos, al poner en contacto las disoluciones ANT y nitrato de plata se produce una turbidez, debida sin duda a la presencia de cloruros en el ANT original sólido. Como ya hemos señalado anteriormente esta nube opalescente impide la formación normal del complejo ANT: Ag^+ , y por ello es preciso eliminarla antes de añadir el persulfato. Para eliminarla, calentamos a ebullición, añadiendo previamente unos cristales de nitrato potásico para favorecer la coagulación del cloruro de plata coloidal, y luego filtramos. La disolución queda así prácticamente transparente. 8 mls. de esta disolución se mezclan con 5 mls. de reguladora de bórax-bórico y unas gotas de disolución 1 N de hidróxido sódico hasta conseguir un pH de 7, aproximadamente. En este punto añadimos dos mls. de persulfato potásico 0,1 M.

Observamos entonces un color amarillo que se intensifica con celeridad. Diluimos hasta una concentración cinco veces inferior, y esperamos una hora. Medimos en cubeta de 1 cm.

Características de la figura 1-4

Se colocan en un matraz de 25 mls., por este orden: 10 mls. de ADTP 0,1 M, 5 mls. de reguladora bórax-bórico, 5 mls. de persulfato potásico 0,1 M, 0,5 mls. de nitrato de plata 0,1 M. Se lleva el pH con disolución 1 N de hidróxido sódico hasta un punto neutro, y se enrasa.

Apenas añadida la disolución de nitrato de plata aparece el repetido color amarillo, cuya intensidad se incrementa rápidamente. Después de cinco minutos diluimos hasta un volumen 10 veces mayor, y llevamos al espectrofotómetro la disolución resultante en cubeta de 1 cm.

Características de la figura 1-5

Tomamos 25 mls. de disolución 0,1 M de ADCT, y con disolución 1 N de hidróxido sódico la llevamos hasta un pH de 7,5 poco más o menos. Le agregamos 20 mls. de AgO sólido, y ponemos el conjunto en un agitador magnético.

Lentamente se va disolviendo el AgO , pero no se aprecia de momento ningún color en la disolución. Luego empieza a teñirse el líquido poco a poco de un color amarillo claro. A los 40 minutos sacamos una muestra para medir su densidad óptica; como resulta excesivamente diluída, empleamos cubetas de 5 cm.

Características de la figura 1-6

20 mls. de ADTP 0,1 M. a pH neutro se mezclan con 20 mgs. de AgO sólido. Con facilidad se forma un color amarillo intenso. Como la intensidad del color resulta excesiva, diluimos hasta una concentración cinco veces inferior, y entonces medimos.

Características de la figura 1-7

Curva I. Se colocan en un matraz de 25 mls: 0,8 mls. de nitrato de plata 0,01 M, 4 mls. de reguladora bórax-bórico y 2 mls. de persulfato potásico 0,1 M. Se enrasa a 25 mls. con disolución 0,1 M de AEDT- Na_2H_2 , lo que se hace con el objeto de asegurar la estabilidad del complejo AEDT: Ag^{n+} , mediante un desplazamiento del equilibrio de complejación por la elevada concentración de AEDT- Na_2H_2 .

La muestra así preparada se coloca a unos 25 cm. de una lámpara de luz blanca de 100 watios, durante una hora. Después medimos con cubeta de 1 cm.

Curva II. Se prepara una muestra idéntica a la anterior y se guarda en la oscuridad durante una hora. Se mide en cubeta de 1 cm.

* * *

También se intentó la obtención del complejo ANT: Ag^{n+} a partir de AgO.

Para ello se eliminaron previamente los cloruros que acompañaban al ANT por nosotros utilizado. 40 mls. de disolución 0,1 M de ANT, impurificado por cloruros se mezclan con 2 mls. de nitrato de plata 0,1 M; se calentó hasta ebullición y se filtró. 20 mls. de la disolución filtrada se alcalinizaron hasta pH = 7,5. A esta disolución se le agregan 30 mgs. de AgO, y se coloca en un agitador magnético.

No apareció color amarillo. A los 30 minutos la disolución exhibía una leve turbidez premonitoria de su descomposición.

Con un resultado también negativo se intentó la formación del AEGT: Ag^{n+} por el mismo procedimiento.

Hay que tener en consideración que las condiciones para la formación de los complejos utilizados en este capítulo fueron encontrados tras una búsqueda dificultosa y delicada. Como ya hemos señalado en páginas anteriores el pH es posiblemente el factor más importante; no sólo se trata de partir de un pH determinado sino conservarlo en medio de las fluctuaciones del proceso.

° El régimen de luz también es importante. La presencia de partículas sólidas y la agitación también influyen poderosamente. Ciertas superficies sólidas se recubren de películas amarillas de los complejos. Por otra parte, en algunos casos ha bastado una agitación ligera para que un color amarillo de buen aspecto se deshiciera en pocos segundos.

De todo ello parece deducirse que estamos ante un caso cinéticamente muy enmarañado, en el que juegan cuatro estados de valencia de un elemento —la plata— y la actividad fotoquímica.

A la vista de estas observaciones y consideraciones presumimos que posiblemente se pueden formar el AEGT:Agⁿ⁺ y el ANT:Agⁿ⁺ a partir del AgO, como lo hacen sus congéneres ADCT:Agⁿ⁺ y ADTP:Agⁿ⁺, sólo que nosotros no hemos podido todavía encontrar las circunstancias químicas y físicas que auspicien su formación.

CAPITULO II

FORMACION FOTOQUIMICA DE PLATA POLIVALENTE EN PRESENCIA DE ERITROSINA

En nuestra busca de especies y circunstancias químicas familiares en Química Analítica que posibiliten la génesis fotoquímica de altos estados de oxidación de la plata, hemos descubierto interesantes cualidades en la eritrosina B, lo que viene a fortalecer la opinión de que la aparición de $Ag(+n)$ en reacciones actínicas es un fenómeno más extenso de lo que a primera vista pudiera parecer.

Entre los motivos que dirigieron nuestro interés hacia la eritrosina B se encuentra el hecho, descubierto por Fajans —quien no le encontró explicación— de que el espectro del adsorbato de I_{Ag} -eritrosinato de plata tiene su banda espectrofotométrica desplazada unas $5 m\mu$ hacia la izquierda de la banda correspondiente al eritrosinato de plata, cuando se examina aisladamente la especie obtenida por precipitación directa.

Como resumen de nuestra labor experimental alrededor de la eritrosina B, en relación con nuestro objetivo fundamental, podemos presentar las siguientes adquisiciones concretas:

En primer lugar, se demuestra palmariamente que el eritrosinato de plata se descompone por efecto de la radiación visible, como se deduce de nuestro estudio espectrofotométrico.

La banda fundamental de la eritrosina B, en disolución acuosa, a su propio pH, que es aproximadamente 6, está situada en las $524 m\mu$, mientras que la del eritrosinato de plata lo está en $554 m\mu$ aproximadamente.

La eritrosina no se descompone en cantidad apreciable bajo irradiación. En cambio, el eritrosinato de plata, sí. En efecto, en la gráfica (2-1) se pueden estudiar los espectros de tres muestras de eritrosinato de la misma concentración. Una de ellas fue preparada a la oscuridad, otra permaneció 5 minutos bajo iluminación moderada, y otra el mismo tiempo bajo iluminación intensa. Se puede apreciar claramente cómo la altura de la banda característica ha descendido al aumentar la intensidad lumínica.

Simultáneamente, se percibe un pequeño crecimiento de la banda hacia la izquierda, lo que es debido probablemente al efecto del colorante que quedó libre, como exceso, en la formación del eritrosinato, y que ahora, al disminuir la concentración de éste por fotodescomposición tiende a llevar la banda resultante del conjunto de la disolución hacia la región de su propio máximo en $524 \text{ m}\mu$.

Otra serie de experimentos semejantes a éstos, efectuados manteniendo constante la intensidad de luz y realizando barridos espectrales a intervalos de tiempo, llevan a la misma conclusión: la banda del eritrosinato de plata pierde altura hasta desaparecer, mientras se conserva la banda fundamental de la eritrosina.

Hay que tener presente que la disolución de eritrosinato de plata no es homogénea sino coloidal, con una sensible velocidad de coagulación que determina un rápido incremento de la densidad óptica. Este efecto resulta más notorio en los barridos de muestras formadas y conservadas a la oscuridad, que muestran en el transcurso del tiempo un aumento en las ordenadas de las curvas espectrofotométricas y también un ligero corrimiento del máximo hacia longitudes de onda mayores, debiéndose lo último a las acciones conjuntas de dos procesos paralelos: Uno, la coagulación del eritrosinato de plata, y otro, la formación progresiva de este compuesto y la consecuente disminución de la concentración del colorante libre, de tal modo que el descenso de la banda de la eritrosina, y la elevación simultánea de la del eritrosinato, situada más cerca del infrarrojo, provocan un desplazamiento de la banda resultante hacia la del eritrosinato.

Como hipótesis provisional que explique la descomposición actínica del eritrosinato de plata proponemos ésta: En la superficie de las micelas de eritrosinato de plata pluripositiva engendrada por dismutación fotoquímica, aprovechando las favorables condiciones electrónicas que comporta la ubicación en los nudos exteriores de la red sólida, la eritrosina no resiste al poder oxidante de los $\text{Ag}(+n)$ y es destruída por ellos sin que tenga posibilidad de prolongar la estabilización por complejación.

Un segundo hecho, que es el que consideramos prueba definitiva de la formación fotoquímica de $\text{Ag}(+n)$ en presencia de eritrosina, es la aparición de la especie compleja $\text{AEDT-Ag}(+n)$ cuando se ilumina intensamente una disolución de eritrosinato de plata en presencia de AEDT, y en las condiciones experimentales que se precisan en la parte experimental de éste capítulo. En efecto, el espectro de absorción de esta última disolución cuando es irradiada muestra incontestablemente la banda característica del $\text{AEDT-Ag}(+n)$ obtenido también por nosotros, según ya se dijo en el capítulo anterior, mediante varios procedimientos. Natural-

mente, hemos comprobado que en las mismas condiciones de concentración e iluminación, pero sin eritrosina, no se forma el AEDT-Ag(+n).

Para seguir la evolución de la concentración de este complejo de plata polivalente bajo una intensa iluminación se hizo una serie de barridos separados por diferentes intervalos de tiempo. En la figura 2-2 están representados los resultados. En la primera medida, realizada inmediatamente después de preparada la muestra, sólo aparecía la banda del eritrosinato de plata. A los 30 minutos apareció, ya muy desarrollada, la banda del AEDT-Ag(+n) situada en las 420 m μ . Después, las dos bandas empiezan a descender, como resultado de la foto-descomposición. En la figura 2-3 está representada la evolución, registrada a intervalos de 10 minutos, de los máximos de absorción del AEDT-Ag(+n) y del eritrosinato de plata.

Teniendo en cuenta que la mezcla reguladora bórax-ácido-bórico había mostrado una influencia favorable en la formación del AEDT-Ag(+n) por efecto del persulfato sobre el nitrato de plata, cabía esperar que esta influencia también resultara positiva en el caso que nos ocupa. Sin embargo, cuando se trató de obtener el susodicho complejo en las mismas condiciones señaladas, pero en presencia de la mezcla bórax-bórico no se obtuvo el efecto previsto, hasta el extremo de que en tal caso no apareció la banda del AEDT-Ag(+n) ni tampoco la del eritrosinato de plata. La gráfica correspondiente constituye la figura 2-4. En cambio apareció muy alta la banda fundamental de la eritrosina, mostrando que los Ag(+1) habían sido bloqueados por el bórax, impidiendo de esta suerte la formación previa del eritrosinato de plata, lo que a su vez imposibilitaba la posterior aparición del AEDT-Ag(+n).

* * *

Un modo de averiguar la existencia de complejos colorante Ag(+n) consiste en estudiar por vía espectrofotométrica los "neutralizados Lewis" que resultan de combinar el colorante, considerado como "base Lewis", con ácidos Lewis fuertes, y comparar luego las bandas que aparecen en el espectro del colorante, como efecto de la neutralización, con las que presentaría el hipotético complejo colorante-Ag(+n). Este procedimiento ya ha servido para manifestar la complejación de la plata polivalente por la fenosafranina, según consta en trabajos publicados por Sierra y Sánchez Pedreño (6).

Con estos antecedentes iniciamos el estudio de disoluciones hidrosulfúricas de eritrosina, pero pronto hubimos de abandonarlo a causa de la coagulación del colorante en este medio. Entonces recurrimos a emplear mezclas de ácido sulfúrico, agua y alcohol, con las que se conseguían mejores resultados.

Al cambiar el disolvente acuoso por el hidroalcohólico fue preciso obtener previamente los espectros de la eritrosina y del eritrosinato de plata en este nuevo medio, ya que, como es sabido, en muchos casos tiene lugar una modificación o un desplazamiento de las bandas. En efecto, ambas bandas aparecen desplazadas ligeramente hacia el extremo del infrarrojo, con un desplazamiento mayor en la del eritrosinato de plata. Figura 2-5.

Los espectrofotogramas de la eritrosina en medios hidroalcohólicos de alta concentración en ácido sulfúrico muestran, además de la banda fundamental de la eritrosina en $520\text{ m}\mu$, otra nueva próxima a los $490\text{ m}\mu$. En concentraciones del orden de 1 : 1 en ácido sulfúrico la banda de $520\text{ m}\mu$, desaparece, mientras se eleva otra en $415\text{ m}\mu$, "plus minusve". Véase la figura 2-6.

Ninguna de las nuevas bandas, formadas en la neutralización tipo Lewis por el sulfúrico y la eritrosina, aparece en el eritrosinato de plata sometido a iluminación energética, lo que indica que, de manera distinta a lo que ocurre con la fenosafranina, aquí hay ausencia absoluta del supuesto complejo eritrosina- $\text{Ag}(+n)$.

Como el persulfato potásico ha sido uno de los oxidantes clásicamente empleados para llevar la plata hasta sus estados di- y tripositivo, se pensó en principio en la posibilidad de utilizar la eritrosina para complejar y estabilizar estas valencias "in statu nascendi" a partir de persulfato y nitrato de plata. Desafortunadamente, hemos podido comprobar que el persulfato destruye la eritrosina y el eritrosinato de plata, y no se advierte la aparición de ninguna banda nueva.

Otras experiencias intentando la transposición de la $\text{Ag}(+2)$ desde el AgO a la eritrosina, procedimiento que ha demostrado su eficacia con otros complejantes, como ya se ha visto en el capítulo I, no dieron resultado positivo.

En cambio, hemos tenido éxito en la preparación del complejo AEDT- $\text{Ag}(+n)$, conseguido merced a un efecto fotosensibilizador de la eritrosina. Mezclando disoluciones de eritrosina, AEDT y nitrato de plata y exponiendo la disolución resultante a una iluminación intensa durante media hora aparece un color amarillo, idéntico a los amarillos descritos en el capítulo I. El análisis espectrofotométrico de la disolución irradiada revela un máximo de absorción en $420\text{ m}\mu$, coincidente con el de los complejos de $\text{Ag}(+n)$ y molécula poliaminopolicarboxiladas obtenidos como se describe en el capítulo anterior. En la figura 2-7 tenemos la correspondiente curva espectrofotométrica.

Cabe la posibilidad de que en este proceso intervenga el oxígeno del aire como agente oxidante de una manera similar al comportamiento de

este agente en los procesos de desensibilización fotográfica, dados a conocer por Blay y Wambacher (16).

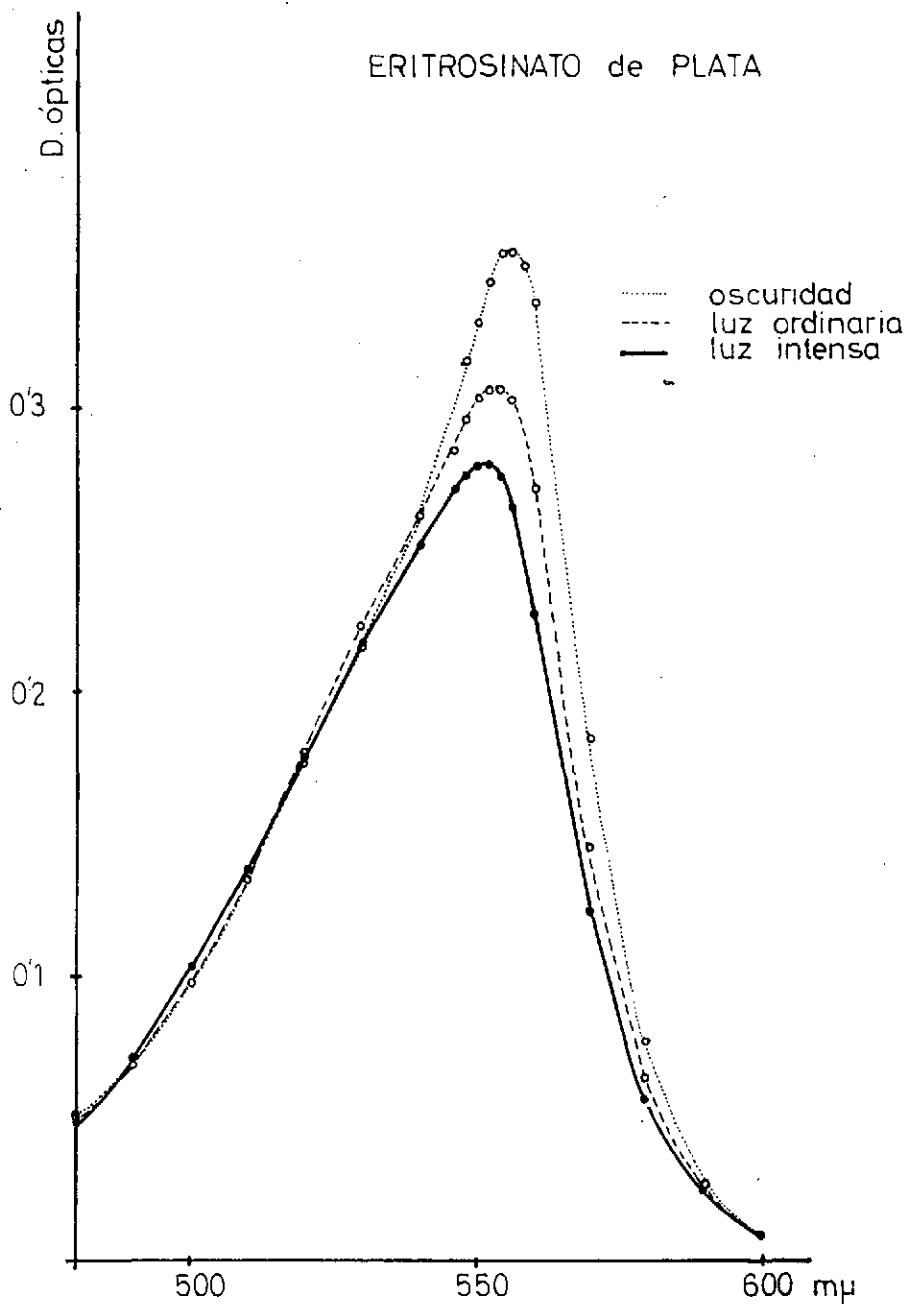
Por otra parte, se hizo un estudio espectral comparativo de los adsorbatos de eritrosina sobre cuerpo plata de los haluros de plata, preparados a la luz y la oscuridad.

Los preparados a la luz puede decirse que se formaron en las condiciones lumínicas ordinarias de un laboratorio, y fueron medidos inmediatamente. En estas condiciones el ioduro presentaba su banda alrededor de las 542 $m\mu$ mientras que el bromuro y el cloruro presentaban las suyas unas 10 ó 12 $m\mu$ más hacia el infrarrojo, aproximándose más a este extremo la del cloruro. En cuanto a las densidades ópticas, la más elevada, con amplia diferencia, fue la del cloruro seguida de la del bromuro e ioduro, por este orden. Todo ello viene representado en la figura 2-8.

Las muestras preparadas en la oscuridad dieron espectrofotogramas muy parecidos a los anteriores, con la sola diferencia de presentar el cloruro bastante menos densidad óptica que la muestra homóloga iluminada, si bien se conservaba superior al bromuro y al ioduro. Figura 2-9.

Así pues, estos últimos resultados no aportan nuevos argumentos en favor ni en contra de la existencia de la dismutación fotoquímica, existencia que está ampliamente confirmada, en nuestra opinión, en este capítulo y en los siguientes, aparte de los trabajos anteriores llevados a término en estos Laboratorios (5) y (6).

Investigaciones semejantes a las efectuadas con la eritrosina B fueron dirigidas hacia la rodamina 6 G. Pero estos tratamientos precisan ser consolidados y extendidos antes de que puedan darse conclusiones definitivas acerca de los mismos. Por tal causa no hemos considerado pertinente su inclusión en esta Memoria.



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-1

Eritrosinato de plata
luz intensa

$m\mu$	D. Opt.
450	0,018
460	0,023
470	0,033
480	0,048
490	0,072
500	0,104
510	0,138
520	0,177
530	0,217
540	0,252
546	0,272
548	0,278
550	0,280
552	0,280
554	0,276
556	0,265
560	0,228
570	0,123
580	0,057
590	0,025
600	0,008

Figura 2-1

Eritrosinato de plata
luz ordinaria

$m\mu$	D. Opt.
450	0,017
460	0,021
470	0,031
480	0,050
490	0,069
500	0,098
510	0,135
520	0,179
530	0,223
540	0,262
546	0,285
548	0,296
550	0,204
552	0,307
554	0,307
556	0,303
560	0,272
570	0,146
580	0,065
590	0,026
600	0,009

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-1

Eritrosinato de plata
oscuridad

$m\mu$	D. Opt.
450	0,019
460	0,022
470	0,030
480	0,052
490	0,070
500	0,098
510	0,134
520	0,175
530	0,215
540	0,262
548	0,317
550	0,331
552	0,345
554	0,355
556	0,355
558	0,350
560	0,338
570	0,184
580	0,078
590	0,027
600	0,008

Figura 2-2

Eritrosinato de plata
y AEDT- Na_2H_2

$m\mu$	Curva (I) D. Opt.
400	0,023
410	0,023
420	0,024
430	0,025
440	0,025
460	0,030
480	0,052
500	0,097
510	0,127
520	0,160
525	0,178
530	0,196
540	0,236
550	0,287
552	0,296
554	0,307
556	0,315
558	0,318
560	0,315
565	0,288
580	0,120

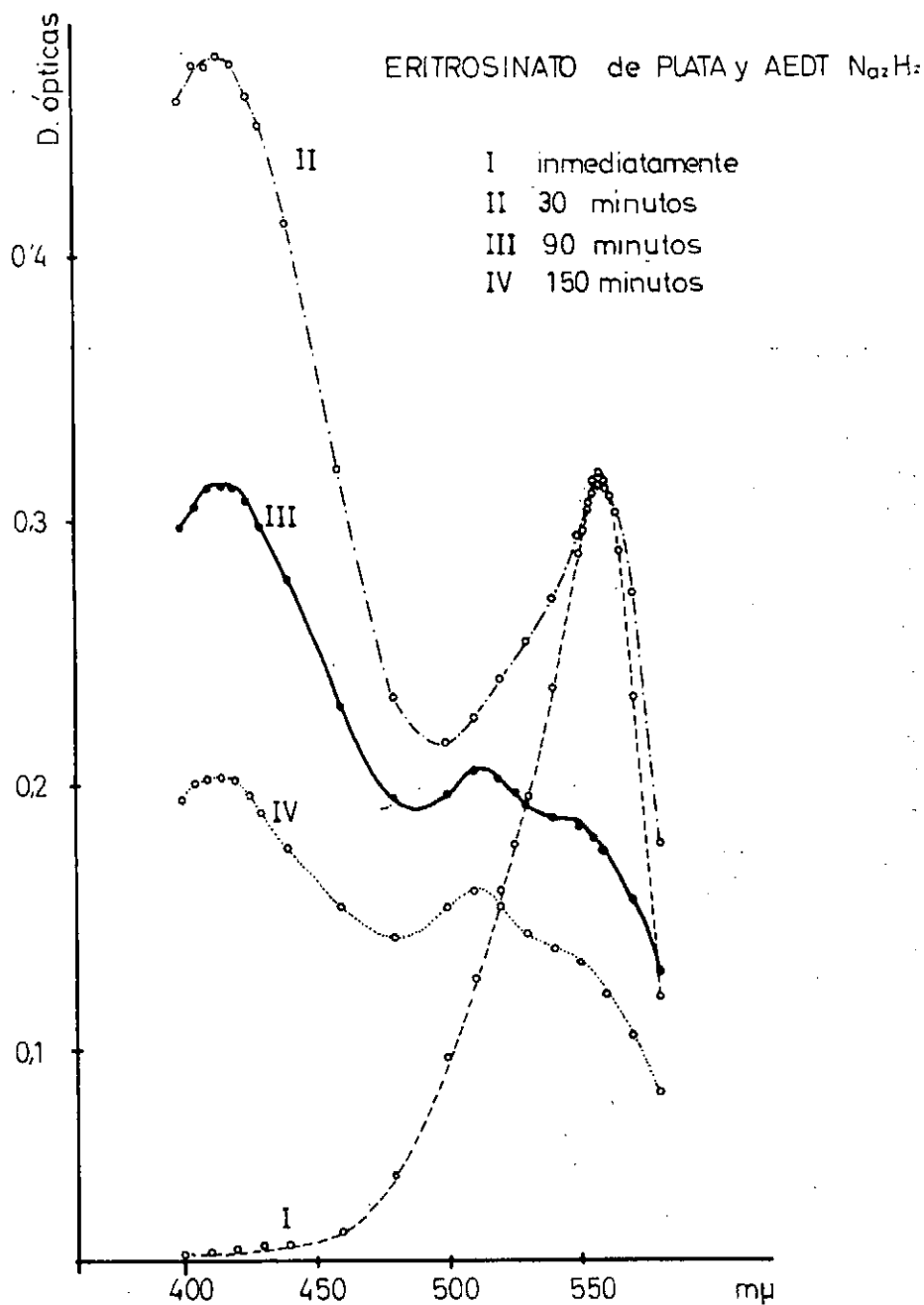


Fig 2-2

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Curva (II)		Curva (III)		Curva (IV)	
$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.
400	0,460	400	0,298	400	0,195
405	0,473	405	0,305	405	0,201
410	0,472	410	0,313	410	0,202
415	0,477	415	0,313	415	0,203
420	0,473	420	0,313	420	0,202
425	0,461	425	0,308	425	0,197
430	0,450	430	0,298	430	0,190
440	0,413	440	0,278	440	0,177
460	0,320	460	0,230	460	0,155
480	0,233	480	0,195	480	0,143
500	0,216	500	0,196	500	0,154
510	0,225	510	0,205	505	0,158
520	0,240	520	0,202	510	0,160
530	0,254	525	0,195	515	0,159
540	0,270	530	0,192	520	0,155
550	0,295	540	0,187	525	0,149
554	0,305	550	0,184	530	0,144
556	0,311	556	0,180	540	0,138
558	0,314	560	0,175	550	0,133
560	0,313	570	0,157	560	0,121
562	0,310	580	0,130	570	0,105
564	0,303			580	0,083
570	0,273				
580	0,198				

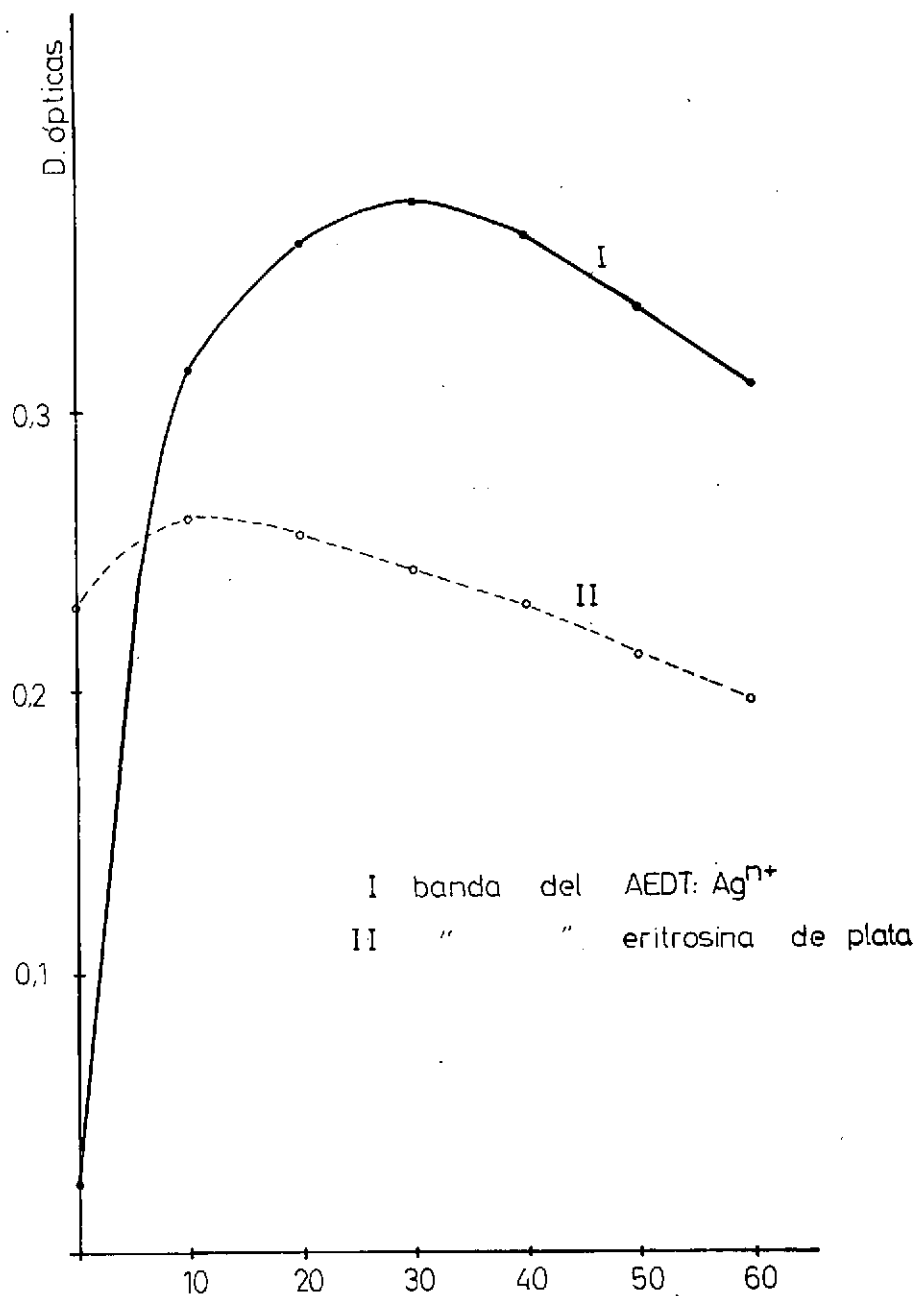


Fig. 2-3

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-3

Curva (I)		Curva (II)	
minutos	D. Opt.	minutos	D. Opt.
0	0,025	0	0,230
10	0,315	10	0,262
20	0,360	20	0,256
30	0,375	30	0,243
40	0,365	40	0,231
50	0,337	50	0,213
60	0,310	60	0,197

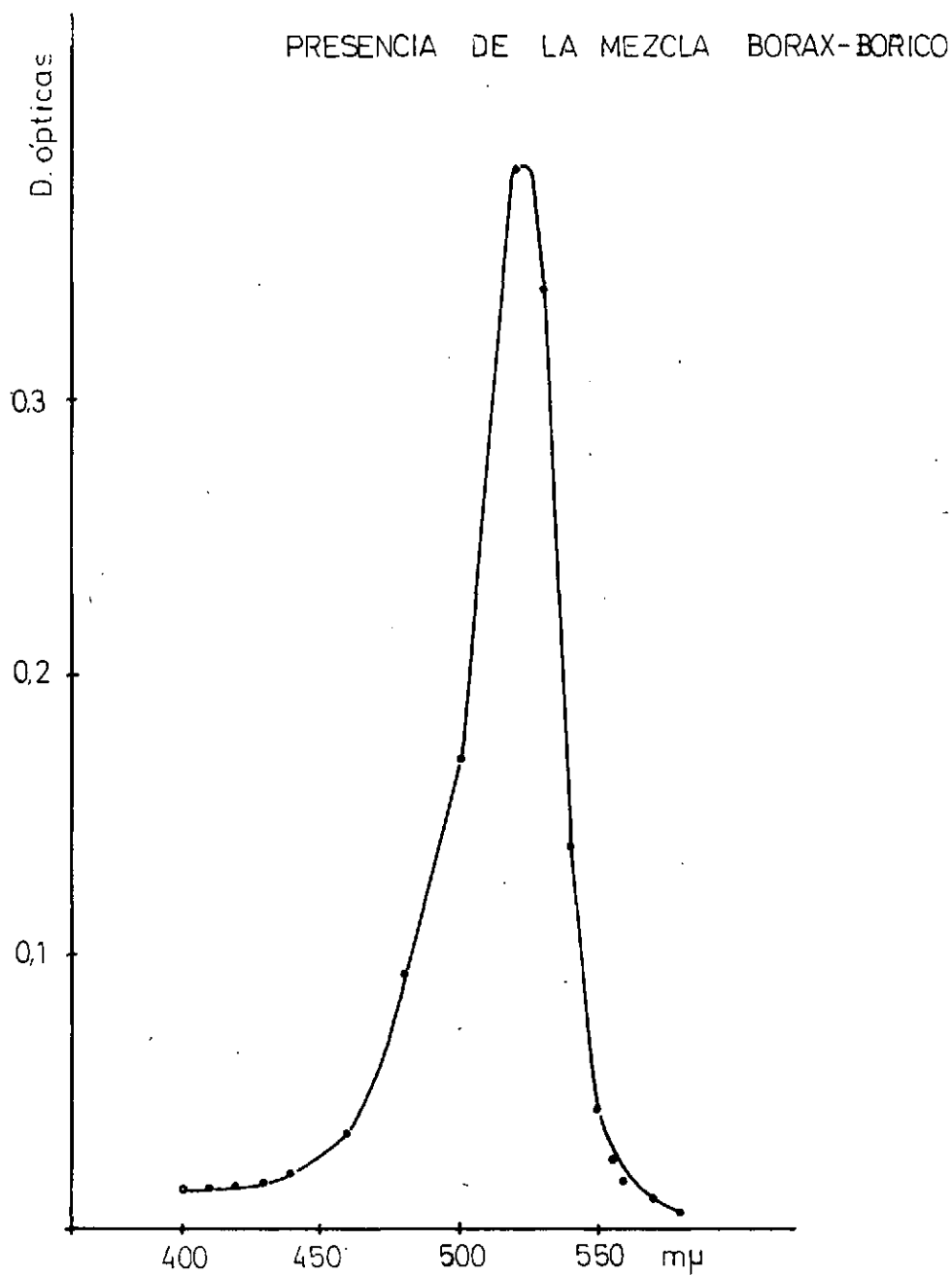


Fig 2-4

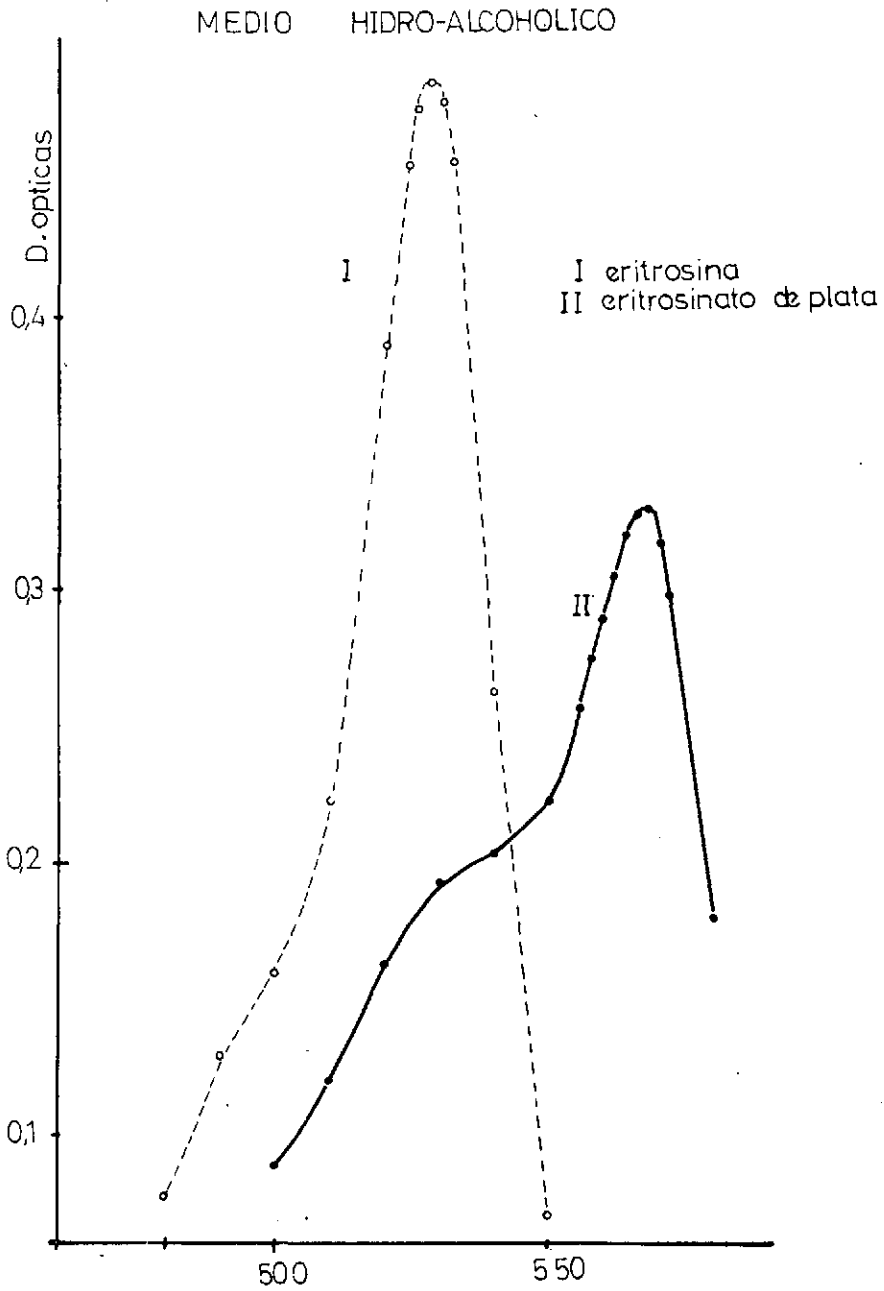


Fig 2-5

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-4		Figura 2-5		Figura 2-5	
presencia de la mezcla bórax-bórico		medio hidroalcohólico. Curva (I)		medio hidroalcohólico. Curva (III)	
$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.
400	0,013	450	0,015	500	0,088
410	0,014	460	0,025	510	0,120
420	0,015	470	0,040	520	0,163
430	0,016	480	0,077	530	0,193
440	0,020	490	0,130	540	0,203
460	0,035	500	0,160	550	0,223
480	0,093	510	0,223	556	0,275
500	0,170	520	0,390	558	0,275
520	0,384	524	0,456	560	0,290
530	0,340	526	0,477	562	0,305
540	0,139	528	0,487	564	0,321
550	0,043	530	0,480	566	0,328
556	0,025	532	0,458	568	0,330
560	0,017	540	0,263	570	0,318
570	0,010	550	0,070	572	0,299
580	0,005	560	0,012	580	0,180
		570	0,000		

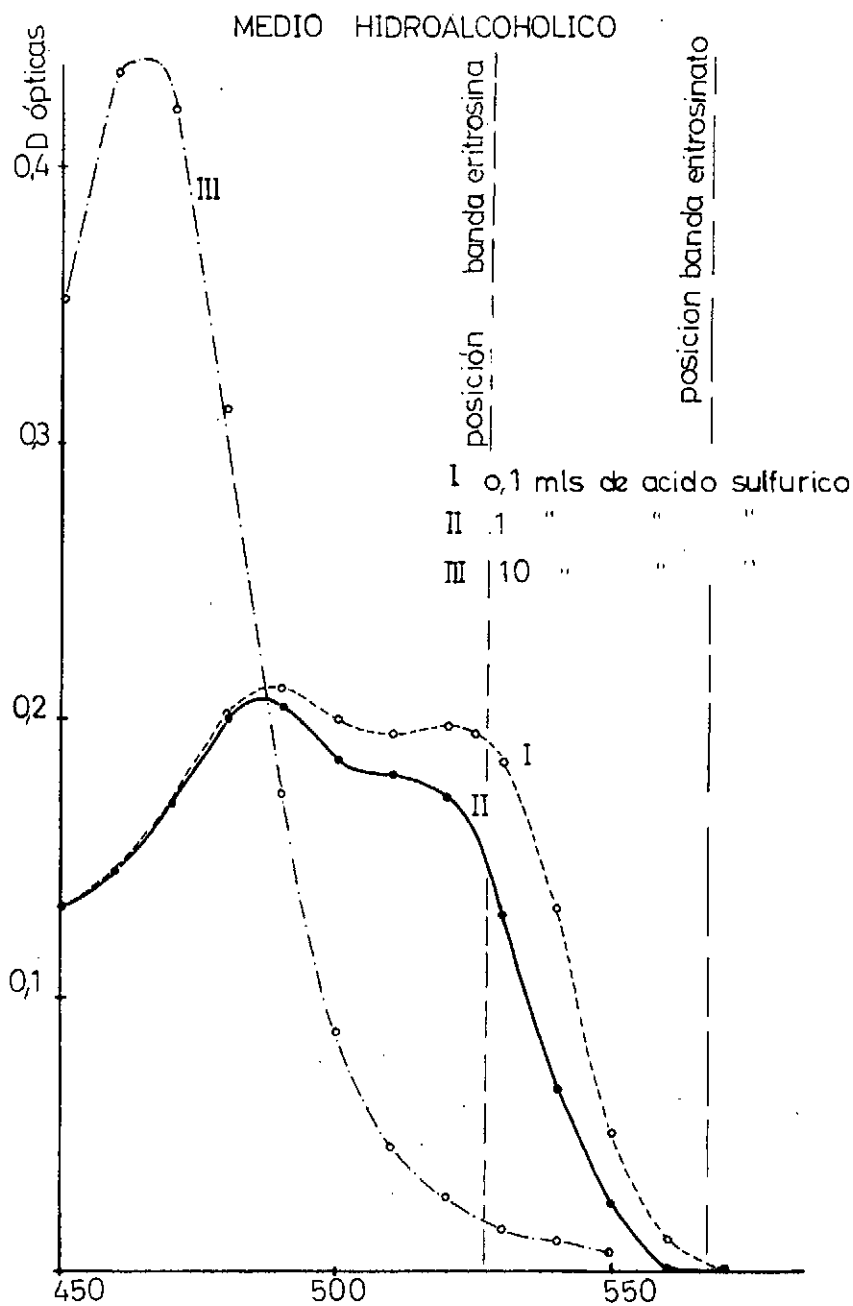


Fig 2-6

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-6

Medio hidroalcohólico

Curva (I)		Curva (II)	
$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.
450	0,134	450	0,131
460	0,145	460	0,146
470	0,170	470	0,170
480	0,202	480	0,200
490	0,211	490	0,204
500	0,200	500	0,185
510	0,195	510	0,180
520	0,198	520	0,172
525	0,195	530	0,130
530	0,185	540	0,067
540	0,132	550	0,025
550	0,050	560	0,005
560	0,011	570	0,000
570	0,000		

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-6

Curva (III)

$m\mu$	D. Opt.
450	0,352
460	0,434
470	0,421
480	0,312
490	0,173
500	0,087
510	0,045
520	0,027
530	0,015
540	0,010
550	0,006
560	0,005
570	0,005

Figura 2-7

AEGT : Ag^{2+}

formación fotoquímica

$m\mu$	D. Opt.
370	0,060
380	0,082
390	0,100
400	0,110
410	0,118
415	0,120
420	0,122
430	0,120
440	0,110
460	0,095
480	0,077
500	0,058
520	0,042
540	0,030
550	0,025
560	0,022
580	0,013

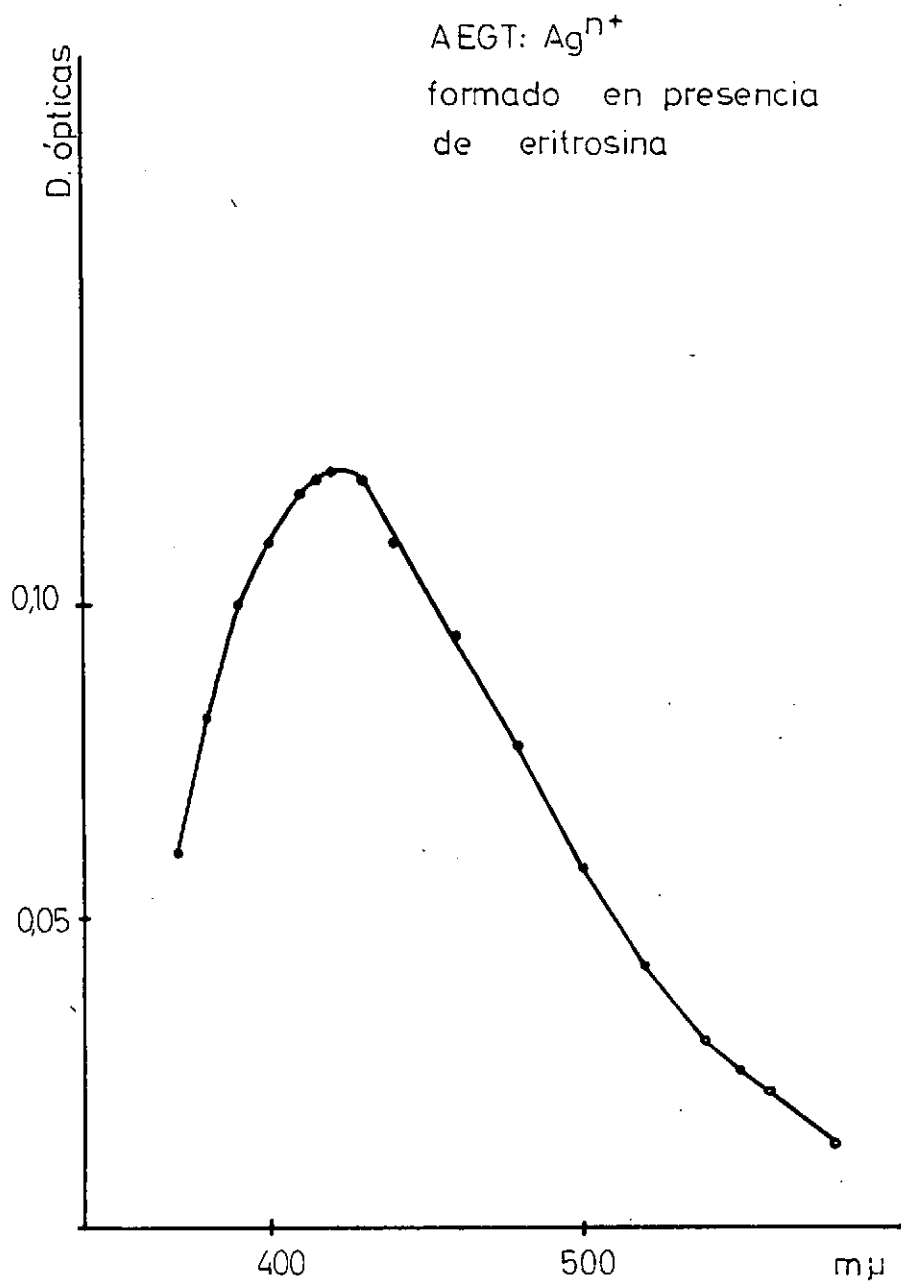


Fig. 2-7

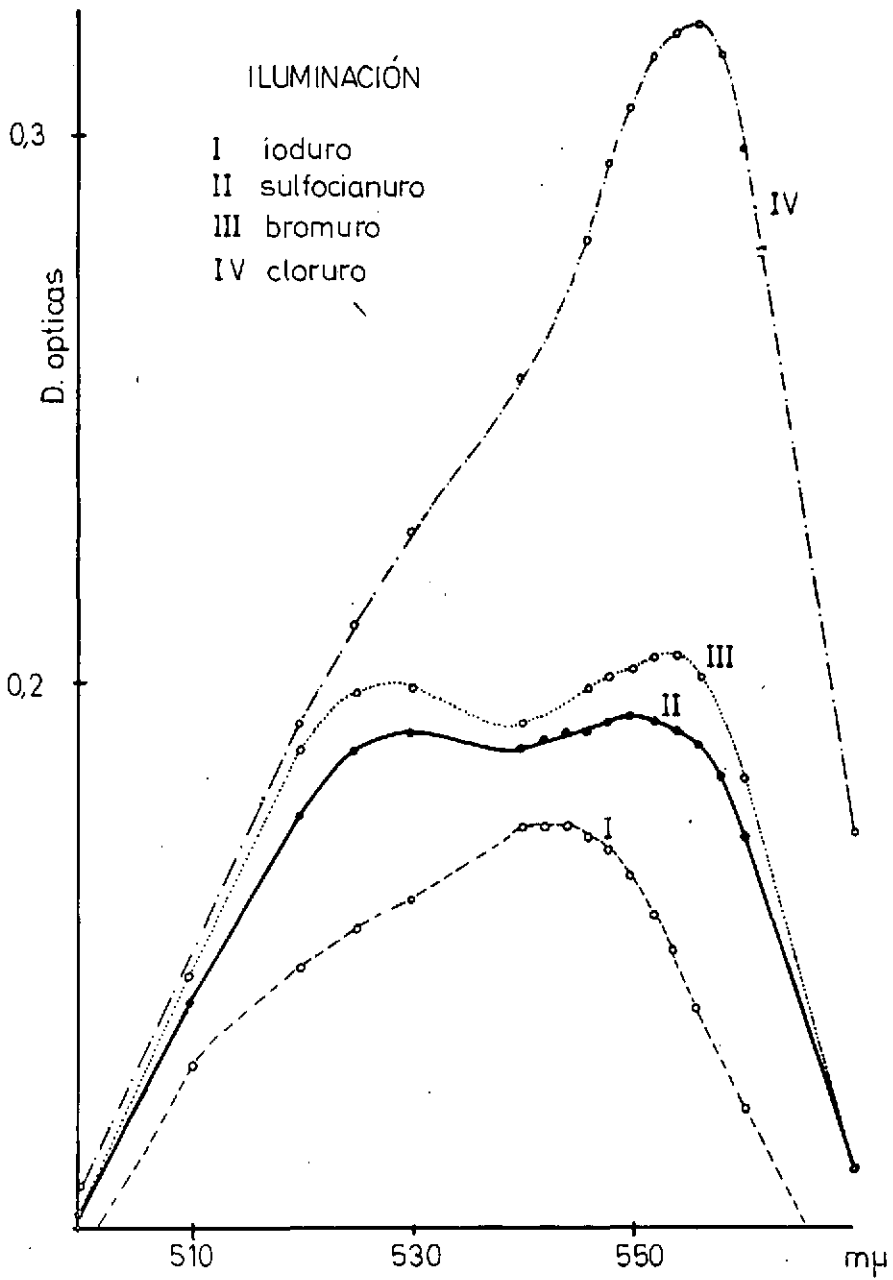


Fig. 2-8

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-8

Iluminación

Curva (III)		Curva (IV)	
$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.
500	0,102	500	0,107
510	0,146	510	0,146
520	0,187	520	0,192
525	0,197	525	0,210
530	0,198	530	0,227
540	0,192	540	0,255
546	0,198	546	0,280
548	0,200	548	0,294
550	0,203	550	0,304
552	0,204	552	0,313
554	0,204	554	0,317
556	0,200	556	0,319
558	0,193	558	0,313
560	0,182	560	0,296
570	0,111	570	0,171
580	0,060	580	0,079

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-8

Iluminación

Curva (I)		Curva (II)	
$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.
500	0,095	500	0,102
510	0,130	510	0,141
520	0,148	520	0,175
525	0,155	525	0,187
530	0,160	530	0,190
540	0,173	540	0,187
542	0,173	542	0,189
544	0,173	544	0,190
546	0,171	546	0,190
548	0,169	548	0,192
550	0,164	550	0,193
552	0,157	552	0,192
554	0,150	554	0,190
556	0,140	556	0,188
560	0,122	558	0,181
570	0,071	560	0,171
580	0,034	570	0,110
		580	0,056

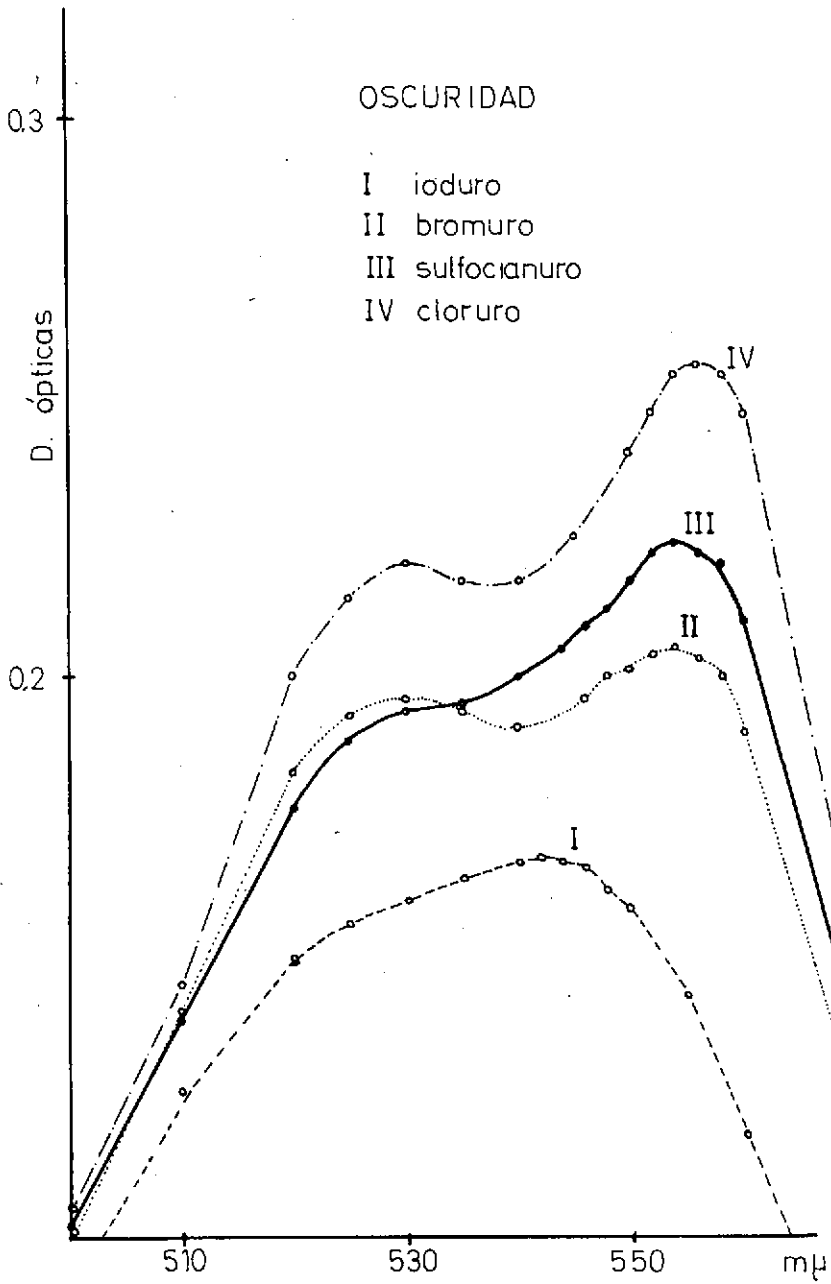


Fig. 2-9



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-9

Oscuridad

Curva (I)		Curva (II)	
$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.
500	0,093	500	0,101
510	0,126	510	0,139
520	0,150	520	0,183
525	0,156	525	0,193
530	0,160	530	0,196
535	0,164	535	0,194
540	0,167	540	0,191
542	0,168	546	0,196
544	0,167	548	0,200
546	0,166	550	0,201
548	0,162	552	0,204
550	0,159	554	0,205
555	0,143	556	0,203
560	0,118	558	0,200
570	0,070	560	0,190
580	0,033	570	0,120
		580	0,056

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 2-9

Oscuridad

Curva (III)		Curva (IV)	
$m\mu$	D. Opt.	$m\mu$	D. Opt.
500	0,102	500	0,105
510	0,140	510	0,145
520	0,177	520	0,200
525	0,189	525	0,214
530	0,194	530	0,220
535	0,195	535	0,217
540	0,200	540	0,217
544	0,205	545	0,225
546	0,209	550	0,240
548	0,212	552	0,247
550	0,217	554	0,254
552	0,222	556	0,256
554	0,224	558	0,254
556	0,222	560	0,247
558	0,220	570	0,150
560	0,210	580	0,071
570	0,135		
580	0,067		



PARTE EXPERIMENTAL

Los experimentos relativos a la descomposición fotoquímica del eritrosinato de plata (fig. 2-1), fueron efectuados con muestras de concentraciones $5 \cdot 10^{-6}$ M en eritrosina B y 10^{-4} M en nitrato de plata, en ausencia de cualquier otro reactivo. Las muestras fueron llevadas al espectrofotómetro cinco minutos después de preparadas. Una permaneció durante ese tiempo en la oscuridad, otra estuvo expuesta a la iluminación ordinaria de los tubos fluorescentes de un laboratorio, y la otra fue iluminada por una lámpara de 160 vatios, con un espectro de radiación rico en componente ultravioleta.

Para la formación del quelato AEDT- Ag^{+} se emplearon las siguientes concentraciones: $5 \cdot 10^{-6}$ M en eritrosina, $2 \cdot 10^{-4}$ M en nitrato de plata, y 10^{-2} M en AEDT. El pH resultante de la muestra fue de 4, aproximadamente. La muestra fue llevada al espectrofotómetro inmediatamente y se obtuvo la curva (I) de la figura 2-2.

Entonces se expuso a la luz intensa ya mencionada. A los 30 minutos se le hizo un barrido y dio la curva (II), en la que ya se observa la banda correspondiente al AEDT- Ag^{+} , en $420 \text{ m}\mu$ aproximadamente. Las curvas (III) y (IV) se obtuvieron a los 90 minutos, y a las dos horas y media, respectivamente, contados los tiempos a partir de la preparación de la muestra. Por otra parte, en otra muestra de las mismas concentraciones que la anterior se hizo un estudio de la evolución de los máximos de absorción correspondientes al AEDT- Ag^{+} y al eritrosinato de Ag^{+} . Inmediatamente formada la muestra se midieron las densidades ópticas a $420 \text{ m}\mu$ y a $550 \text{ m}\mu$. Después se sometió a la misma iluminación que en el experimento anterior y se midieron las densidades ópticas de los susodichos máximos cada 10 minutos, con los resultados que se expresan en la figura 2-3.

La influencia de la mezcla reguladora bórax-bórico, fue estudiada en una muestra que era también $5 \cdot 10^{-6}$ M en eritrosina, $2 \cdot 10^{-4}$ M en nitrato de plata, y 10^{-2} M en AEDT. Después de añadir la reguladora el pH era 6,5, poco más o menos. Después de 15 minutos de irradiación intensa se obtuvo el espectrofotograma de la figura 2-4 donde aparece una sola banda: la de la eritrosina.

Los estudios sobre el efecto de la acidez tipo Lewis sobre la eritrosina se llevaron a cabo mediante el empleo de un disolvente hidro-alcohólico de proporción 1 : 1 en volumen. En la curva (I) de la figura 2-5 tenemos el espectro correspondiente al eritrosinato de plata en este medio. Las concentraciones fueron $5 \cdot 10^{-6}$ M en eritrosina, y 10^{-4} M en nitrato de plata. Las medidas se efectuaron inmediatamente. En la curva (II) de la misma figura está también representada la absorción espectral de la eritrosina, en el mismo medio, a una concentración de $5 \cdot 10^{-6}$ M. Las dos rectas verticales, dibujadas con trazo discontinuo, cerca y a la izquierda de los dos máximos representan las posiciones de los máximos de las especies en disolvente acuoso puro.

Los ensayos sobre la "neutralización Lewis" de la eritrosina por el ácido sulfúrico se efectuaron colocando 0,5 mls. de eritrosina 10^{-3} y volúmenes de 0,1, 1 y 10 mls. de ácido sulfúrico reactivo, en tres muestras diferentes y enrasando a 25 mls. con el disolvente hidro-alcohólico. Naturalmente, la adición del ácido sulfúrico se realizó lentamente y enfriando, para evitar una posible oxidación de la eritrosina por el ácido sulfúrico concentrado y caliente. La figura 2-6 da cuenta de estos ensayos. Las rectas verticales señalan las posiciones de las bandas de la eritrosina y del eritrosinato de plata en el disolvente hidro-alcohólico.

La formación del AEGT- Ag^{+n} se desarrolló de un modo análogo a la del AEDT- Ag^{+n} . Se mezclaron disoluciones de eritrosina, nitrato de plata y AEGT, con lo que después de la dilución estos cuerpos quedaron en concentraciones respectivas de 10^{-6} M, $2 \cdot 10^{-4}$ M y 10^{-2} M. El pH era de 5. Durante media hora la disolución resultante estuvo expuesta a la luz de un flexo ordinario, pero los barridos no detectaban la presencia de ninguna otra banda, aparte de la del eritrosinato de plata. Entonces aplicamos una iluminación más intensa, de 150 vatios, y a los 30 minutos medimos de nuevo el espectro de absorción, en el que ya aparecía claramente la banda del AEDT- Ag^{+n} en $420 \text{ m}\mu$. No se apreciaban las bandas de la eritrosina ni del eritrosinato de plata. A simple vista, la disolución tenía un limpio color amarillo. Este color siguió intensificándose y duró varios días. Se comprobó que esta banda de $420 \text{ m}\mu$ no se debía a un supuesto complejo de eritrosina y plata pluripositiva porque la repetición del mismo experimento, en ausencia de AEGT, no reproducía el citado máximo, y sólo mostraba el espectro ordinario del eritrosinato de plata. En la figura 2-7 se muestra el espectro de absorción de la muestra que contenía a AEGT.

Los adsorbatos de eritrosinato de plata sobre los haluros de plata se estudiaron en concentraciones $5 \cdot 10^{-6}$ M en eritrosina y $5 \cdot 10^{-5}$ M en haluro de plata, con un 50 % de exceso de nitrato de plata. Las lecturas de densidades ópticas se verificaron inmediatamente después de preparadas

las muestras. La figura 2-8 muestra los espectrofotogramas de las muestras preparadas bajo la luz ordinaria del laboratorio, mientras que en la figura 2-9 vemos los correspondientes a las muestras preparadas a la oscuridad, o, para ser exactos, a una débil luz roja.

APARATOS EMPLEADOS

Espectrofotómetro Beckman modelo B

Espectrofotómetro Beckman DU modelo 2.400.

Fueron empleadas cubetas de vidrio de un centímetro.

Las iluminaciones denominadas "intensas" en el texto corresponde a una lámpara de luz blanca Philips de 160 vatios, tipo 57270 E/21, situada a unos 25 cm. de las disoluciones irradiadas.

CAPITULO III

FOTOLISIS Y POTENCIALES RED-OX

La aparición de $\text{Ag}(+n)$ en la superficie de los precipitados de haluros de plata cuando éstos se encuentran expuestos a la radiación visible es un hecho comprobado, y sobre él versan algunos trabajos publicados por Sierra y colaboradores (5) y (6).

Teniendo en cuenta este hecho, hemos realizado un trabajo potenciométrico, uno de cuyos resultados es la confirmación, por vía potenciométrica, de la presencia de $\text{Ag}(+n)$ en las circunstancias mencionadas en el párrafo anterior.

En principio, se trata de seguir potenciométricamente, con electrodo de platino, la precipitación del bromuro con nitrato de plata —el yoduro de plata es poco fotosensible, mientras que el cloruro de plata lo es en demasía— y registrar el potencial final, cuando todo el haluro ha sido precipitado y se ha llegado a formar el cuerpo plata en la superficie de las partículas de haluro de plata. Este potencial final se compara con el obtenido en un experimento semejante, pero en el que hemos agregado a la muestra una especie química complejante.

El salto brusco de potencial red-ox que tiene lugar en el punto de equivalencia al pasar del cuerpo haluro al cuerpo plata, se debe, aparte del aumento de la actividad de los iones Ag^{+1} , a varias causas, de las cuales una es la aparición de $\text{Ag}(+n)$ por efecto de la influencia actínica, siempre que la luz que bañe los cristales de bromuro de plata posea una intensidad suficiente en sus frecuencias activas.

Por lo tanto, si nosotros, mediante el empleo de agentes secuestrantes adecuados, bloqueamos los iones de plata (+n) el potencial red-ox disminuirá apreciablemente en relación con el obtenido en ausencia de tales agentes.

* * *

Un agente complejante adecuado nos pareció que pudiera ser el anión telurato, puesto que se conocen compuestos complejos de este anión con la plata tripositiva.

En efecto, (4), (7), (8) la oxidación electrolítica del ácido telúrico en un electrodo de plata conduce a un compuesto de fórmula $5 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 9 \text{TeO}_3$. Y la oxidación de la $\text{Ag}(+1)$ por el persulfato, en presencia de telurato, crea especies perfectamente definidas como son: $\text{Na}_6\text{H}_2 [\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_7\text{H}_2 [\text{Ag}(\text{TeO}_6)] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$.

Los resultados experimentales resultaron plenamente concluyentes. En la figura 3-1 están representadas las potenciometrías efectuadas en precipitaciones de bromuro de plata en presencia de telurato. Se puede observar que cuando la iluminación es la ordinaria los potenciales finales no varían prácticamente con la presencia o la ausencia de telurato, lo que se debe a que la formación de $\text{Ag}(+n)$ resulta despreciable en estas condiciones de iluminación. En cambio, observamos que cuando la iluminación se intensifica, la presencia del telurato produce un decremento considerable en el potencial final si comparamos con la precipitación del bromuro de plata en ausencia de telurato y en las mismas condiciones lumínicas.

La ausencia de un efecto de disminución del potencial por complejación parcial de la Ag^{+1} por el telurato se evidencia en la gráfica 3-2, que nos muestra el potencial red-ox de una disolución de nitrato de plata de concentración creciente, y a continuación la repetición del experimento sobre una disolución saturada de telurato potásico a la que vamos añadiendo nitrato de plata.

Otros compuestos que se han estudiado en su cualidad de agentes secuestrantes en relación con los potenciales red-ox en la precipitación del bromuro de plata, son el fluoruro sódico y el etileno-diamino-tetracetato-disódico-dihidrógeno. Pero los resultados de la experimentación con estos agentes no presenta, hasta el momento presente, coherencia interna y es por esto por lo que hemos decidido no incluirlos en esta Memoria.

* * *

Si como complejante ponemos ahora una sustancia que, aparte de actuar como tal, presente la mayor estabilidad posible frente a los Ag^{+n} , y

que además pueda ser fotosensibilizador, ocurrirá que al llegar al cuerpo plata, la población iónica en estado pluripositivo será mayor que en la precipitación ordinaria y se producirá una modificación del potencial red-ox, lo que vendrá a corroborar el mismo hecho, aunque por otra vía de investigación.

Y con tal enfoque, estos experimentos de complejación y fotosensibilización han sido desarrollados con especies orgánicas colorantes entre las que hemos estudiado: la eritrosina B —que ya condujo a resultados positivos por otro camino, como puede verse en el Capítulo II—, la fenosafranina, la toluosafranina, la p-etoxicrisoidina, el azul de metileno, el rojo neutro, la tionina y la eosina.

En presencia de tales colorantes se estudian las potenciometrías de precipitaciones de bromuro de plata efectuadas bajo regímenes de luz de distinta intensidad, aunque siempre blanca, y en diferentes condiciones de acidez.

Con anterioridad, en trabajos de Sierra y Sánchez Pedreño (5) y (6), empleando técnicas espectrofotométricas por un lado, y medidas de adsorción por otro, se han dado pruebas sobre la formación de un complejo entre la $Ag(+n)$ y la fenosafranina. Ahora se confirma esta misma formación en el bromuro de plata iluminado, también a través del análisis espectrofotométrico, en presencia de éste y otros colorantes.

Diremos de una manera general que las gráficas 3-3 y 3-4 muestran los siguientes resultados: La fenosafranina, que es un desensibilizador, reprime la elevación del potencial oxidante que se produce después de la precipitación del haluro, al llegar al cuerpo plata, bajo iluminación intensa. Este efecto se debe a la complejación de la $Ag(+n)$ de origen fotoquímico. En cambio, bajo una iluminación ordinaria, las muestras tienen, "grosso modo", el mismo potencial final con fenosafranina o sin ella, toda vez que la dismutación no tiene en estas condiciones una extensión suficiente para ser detectada potenciométricamente.

En estas mismas gráficas 3-3 y 3-4 se observa que la variación del potencial tiene el mismo sentido en medio ácido que medio neutro.

Un efecto inverso produce la eritrosina B, en concordancia con el carácter de agente fotosensibilizador que presenta también este colorante.

En la figura 3-5 se puede advertir, en efecto, que la complejación de los iones $Ag(+n)$, bajo luz no exagerada, no es lo suficientemente extensa para modificar notoriamente el potencial. La exaltación del potencial final, con relación a la muestra que no lleva eritrosina, que se produce en condiciones de intensidad lumínica más débil, señala manifiestamente una fotólisis en la forma clásica. La eritrosina en tales condiciones no sólo no ha estabilizado sino que ha aumentado la fotodescomposición.

Así, pues, este hecho, en conjunción con otros observados en nuestra experimentación con la eritrosina, parece indicar que el sistema plata-eritrosina presenta un máximo de actividad en $Ag(+n)$ para un régimen óptimo de luz que parece estar cerca de la iluminación ordinaria, mientras que a intensidades lumínicas superiores la reducción de la plata polivalente a plata metálica se intensifica rápidamente.

La tolosafranina tiene en medio neutro un comportamiento semejante al de la fenosafranina, vale decir, estabilizante de los iones de plata pluripositiva y por consiguiente, aminorativo del potencial red-ox tal como señalan las potenciometrías representadas en la figura 3-6. Empero, en medio ácido, los adsorbatos presentan la fotólisis clásica, como puede apreciarse en la figura 3-7.

La p-etoxicrisoidina, que es un conocido desensibilizador, actúa en medio neutro en la línea de la fenosafranina, tal y como observamos en la figura 3-8. En medio ácido, sobreviene la descomposición cuando se alcanza el punto de equivalencia de la precipitación, y deja de servir a los propósitos de nuestra investigación.

El azul de metileno produce un efecto análogo a la fenosafranina, en medio neutro. En medio ácido, su influencia es prácticamente nula. Véase figura 3-9.

Otro desensibilizador, el rojo neutro, muestra claramente su acción sequestrante sobre los altos estados de valencia de la plata, tanto si se opera en medio ácido como si se trabaja en medio neutro. Los resultados quedan representados en los diagramas de las figuras 3-10 y 3-11.

Ensayos llevados a cabo con eosina parecen indicar la pequeña o nula influencia de este colorante, al menos de un orden de magnitud observable en el potenciómetro, sobre los procesos subyacentes de nuestra labor experimental.

La tionina muestra alteraciones en el punto de equivalencia que la incapacitan para nuestros propósitos.

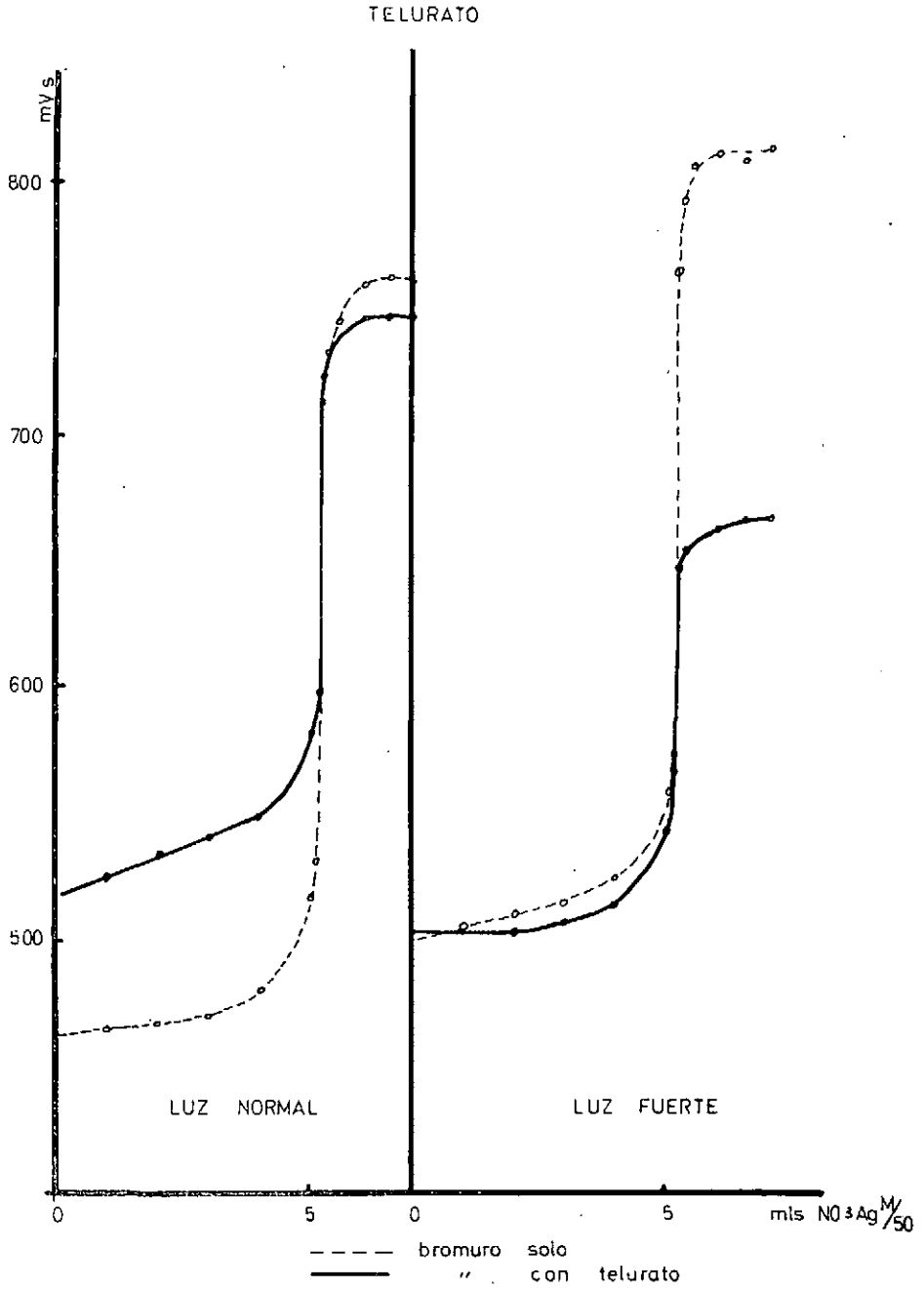


Fig. 3-1



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-1

Luz normal

Bromuro		Telurato	
mls. NO_3Ag N/50	mVs	mls. NO_3Ag N/50	mVs
0,00	426	0,00	498
1,00	465	1,00	533
2,00	468	2,00	535
3,00	470	3,00	540
4,00	480	4,00	547
5,00	518	5,00	582
5,10	532	5,10	598
5,20	714	5,20	724
5,30	733	5,30	733
5,50	745	5,50	740
6,00	760	6,00	747
6,50	763	6,50	746
7,00	760	7,00	745

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-1

Luz fuerte

Bromuro		Telurato	
mls	mVs.	mls	mVs.
0,00	445	0,00	500
1,00	506	0,10	508
2,00	512	1,00	504
3,00	515	2,00	504
4,00	525	3,00	508
5,00	560	4,00	514
5,10	574	5,00	544
5,20	766	5,10	568
5,30	794	5,20	648
5,50	808	5,30	656
6,00	813	5,50	657
6,50	810	6,00	666
7,00	816	6,50	668
		7,00	668

- I agua bidestilada
- II disolución saturada de telurato potásico

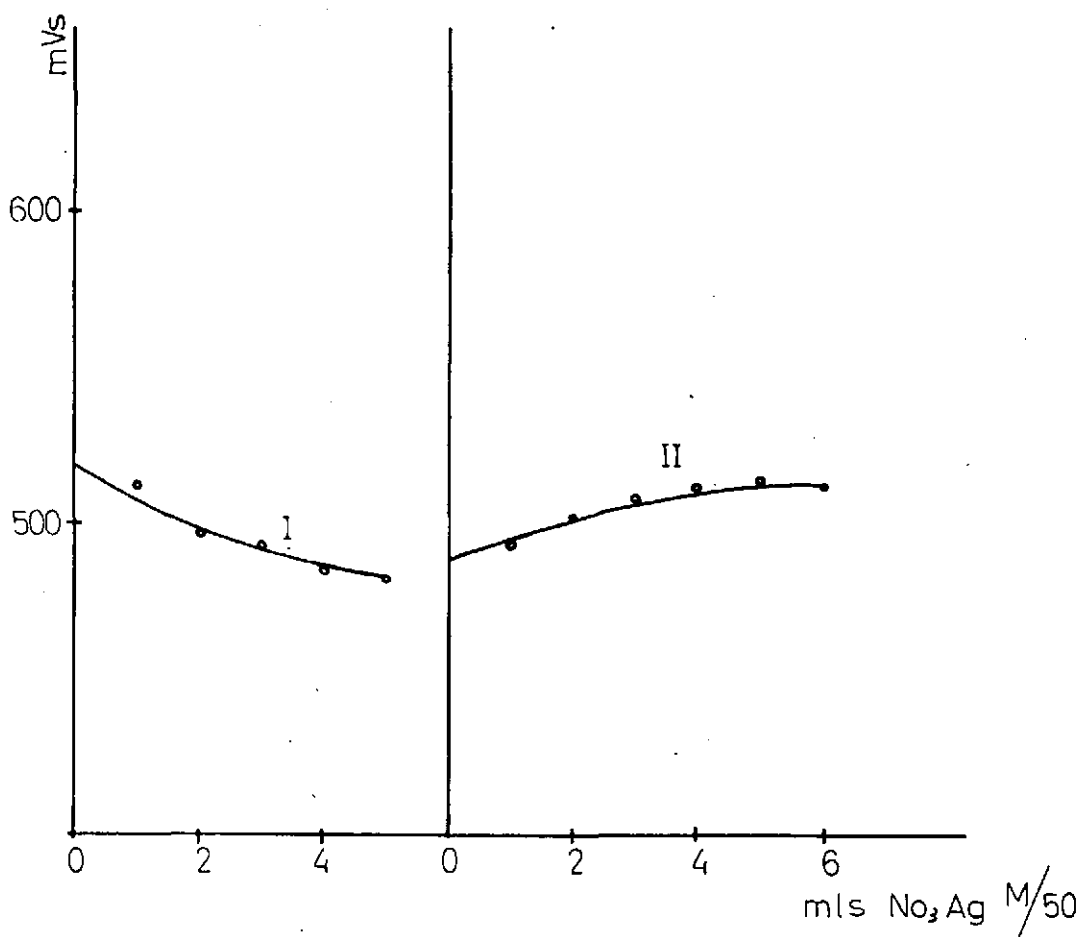


Fig. 3-2

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-2

Curva (I)		Curva (II)	
mls	mVs.	mls	mVs.
0,00	525	0,00	392
0,10	632	0,10	462
0,50	530	0,50	484
1,00	512	1,00	492
2,00	497	2,00	502
3,00	492	3,00	508
4,00	485	4,00	512
5,00	482	5,00	514
		6,00	512

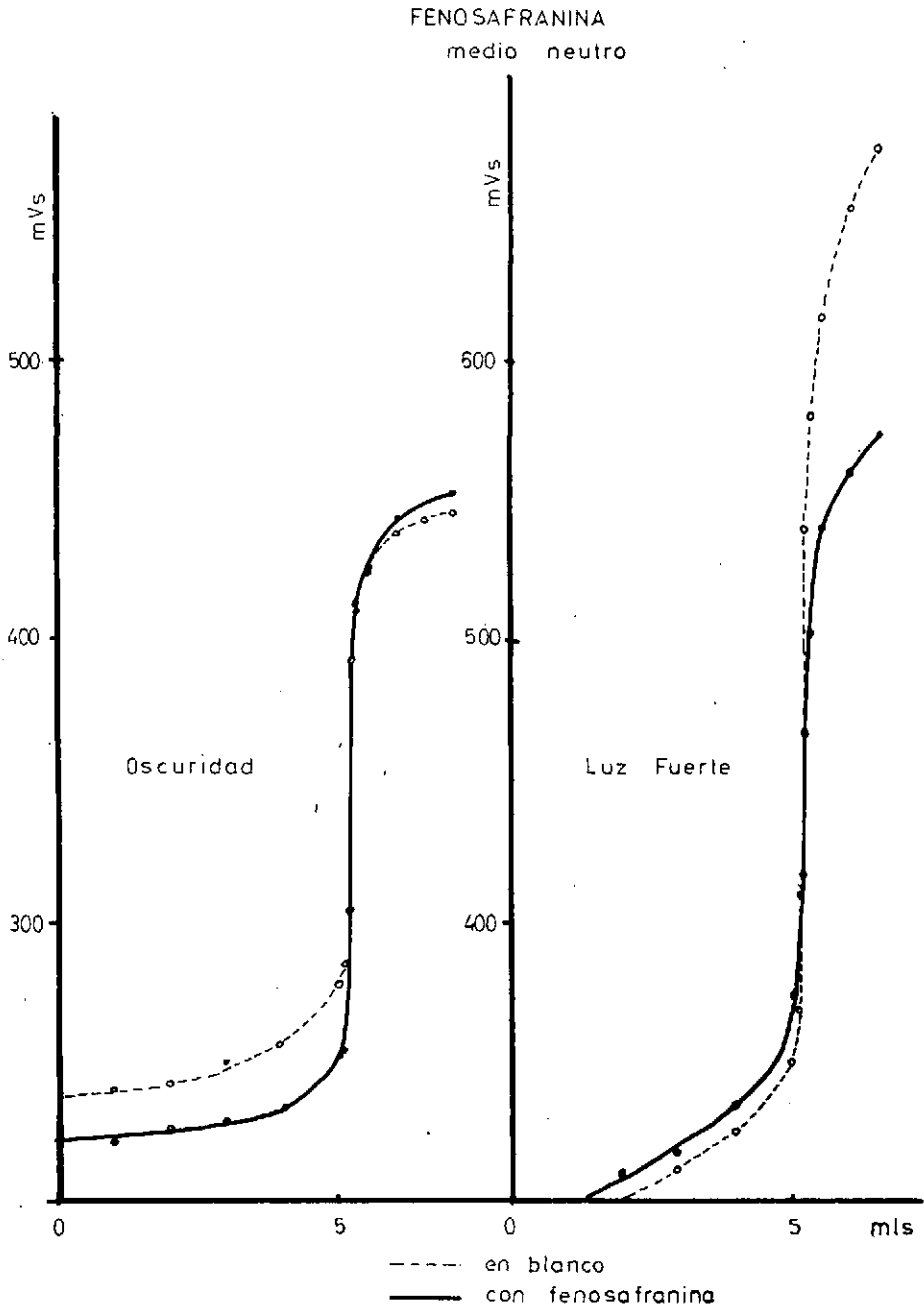


Fig. 3-3

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-3

Oscuridad

Bromuro		Fenosafranina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	220	0,00	213
1,00	240	1,00	220
2,00	242	2,00	225
3,00	250	3,00	228
4,00	256	4,00	232
5,00	238	5,00	252
5,10	285	5,10	254
5,20	392	5,20	304
5,30	413	5,30	410
5,50	425	5,50	424
6,00	438	6,00	444
6,50	442	6,50	443
7,00	445	7,00	453

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-3

Luz fuerte

Bromuro		Fenosafranina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	270	0,00	227
1,00	290	1,00	257
2,00	298	2,00	310
3,00	312	3,00	315
4,00	424	4,00	334
4,50	327	4,50	354
5,00	350	5,00	374
5,10	369	5,10	410
5,15	467	5,15	417
5,20	540	5,20	467
5,30	580	5,30	502
5,50	615	5,50	540
6,00	654	6,00	560
6,50	676	6,50	574



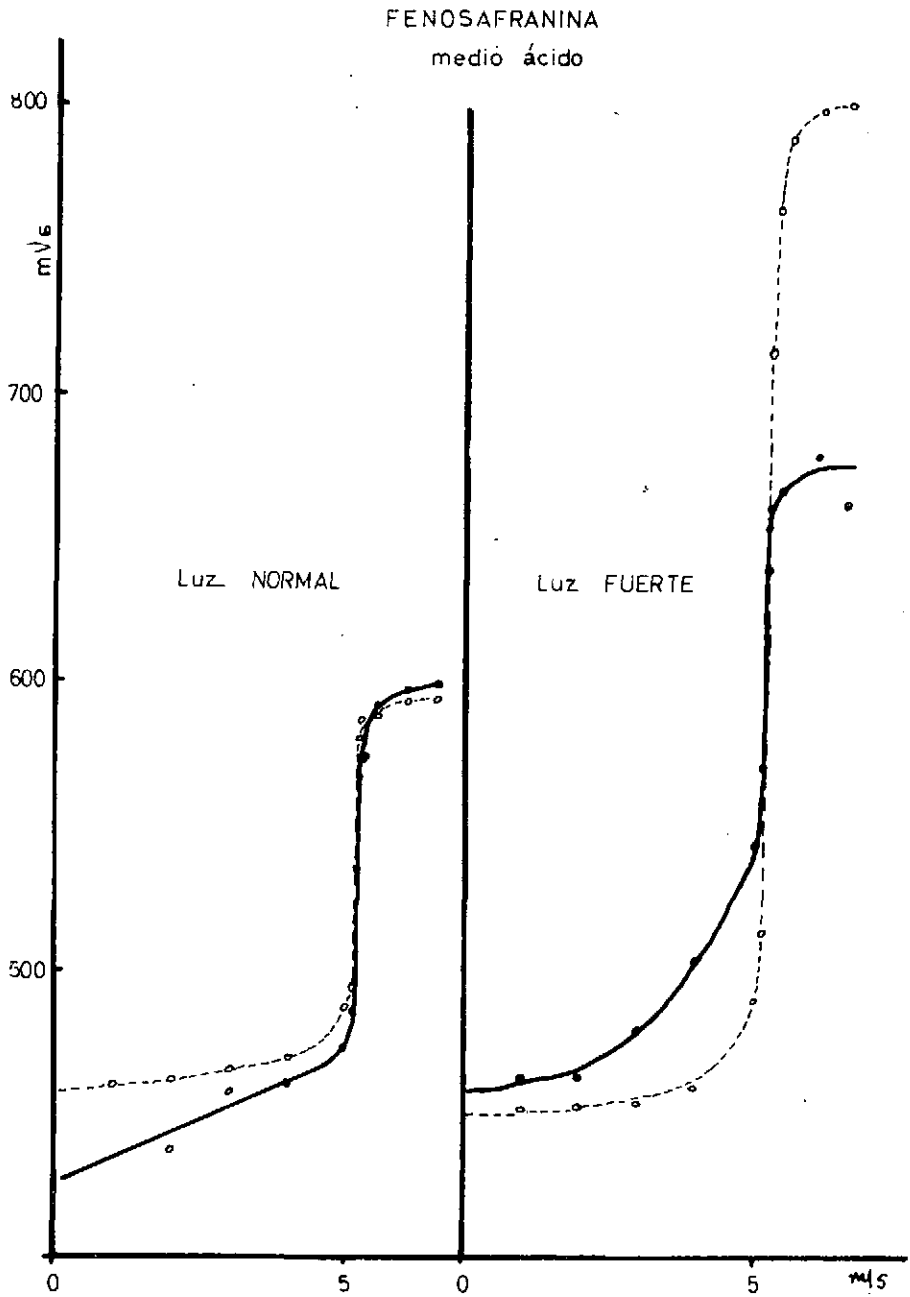


Fig. 3-4

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-4

Luz normal

Fenosafranina		Bromuro	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	372	0,00	450
1,00	410	1,00	460
2,00	438	2,00	462
3,00	458	3,00	466
4,00	460	4,00	470
4,50	460	4,50	472
5,00	474	5,00	488
5,10	487	5,10	495
5,15	536	5,15	580
5,20	567	5,20	587
5,30	574	5,30	584
5,50	592	5,50	588
6,00	597	6,00	593
6,50	599	6,50	594



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-4

Luz fuerte

Fenosafranina		Bromuro	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	410	0,00	441
1,00	463	1,00	452
2,00	463	2,00	453
3,00	480	3,00	455
4,00	505	4,00	460
4,50	522	4,50	468
5,00	545	5,00	491
5,10	572	5,10	515
5,15	655	5,15	540
5,20	662	5,20	716
5,40	668	5,30	765
6,00	680	5,50	790
6,50	663	6,00	800
		6,50	802

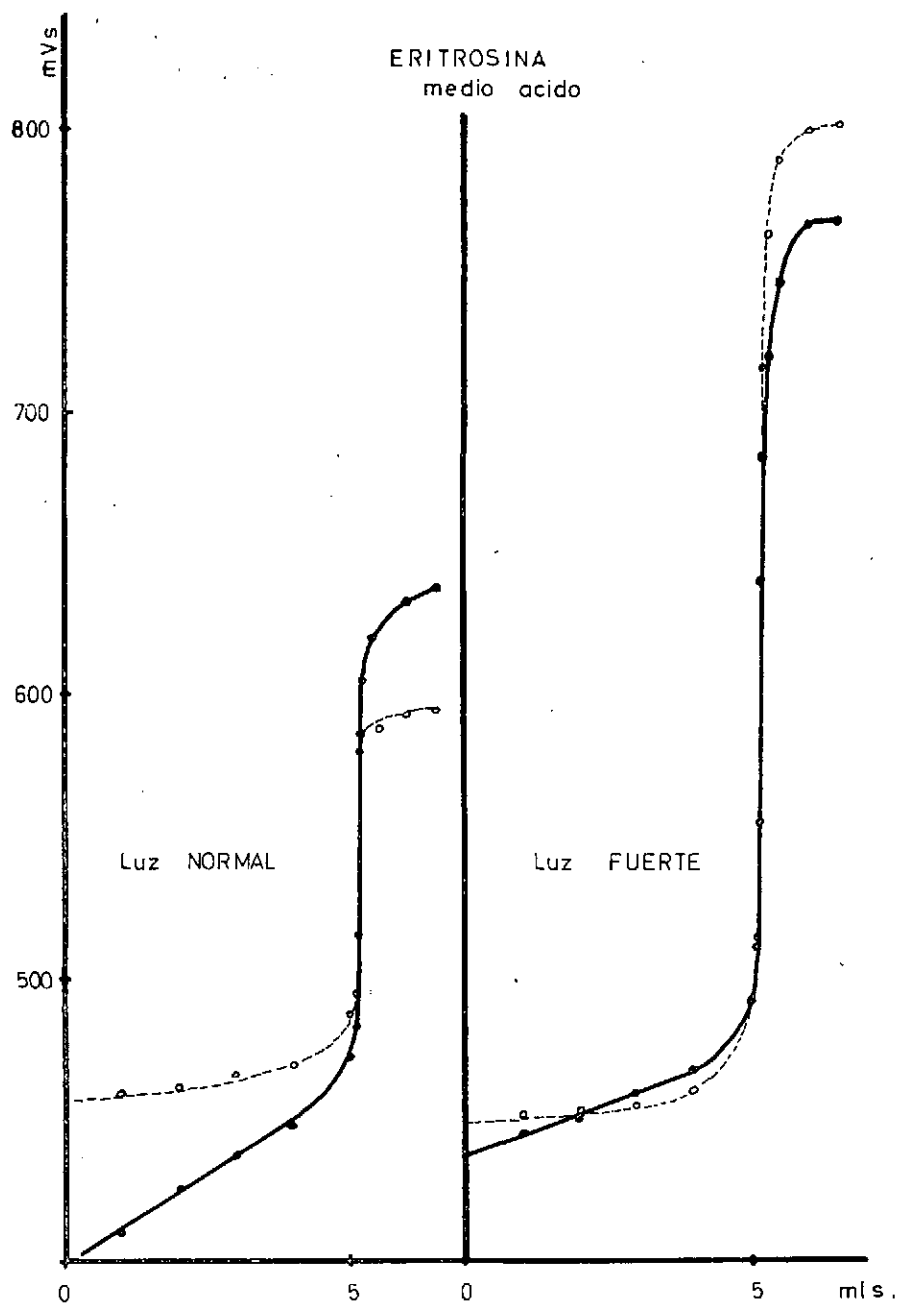


Fig. 3-5

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-5

Luz normal

Bromuro		Eritrosina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	450	0,00	328
1,00	460	1,00	410
2,00	462	2,00	426
3,00	466	3,00	438
4,00	470	4,00	448
4,50	472	4,50	455
5,00	488	5,00	472
5,10	495	5,10	483
5,15	580	5,15	516
5,20	587	5,20	605
5,30	584	5,25	608
5,50	588	5,40	620
6,00	593	6,00	633
6,50	594	6,50	638

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-5

Luz fuerte

Bromuro		Eritrosinato	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	441	0,00	385
1,00	452	1,00	445
2,00	453	2,00	450
3,00	455	3,00	457
4,00	460	4,00	468
4,50	468	4,50	475
5,00	491	5,00	492
5,10	515	5,10	512
5,15	640	5,15	556
5,20	717	5,20	685
5,30	765	5,30	720
5,50	790	5,50	746
6,00	800	6,00	767
6,50	802	6,50	768



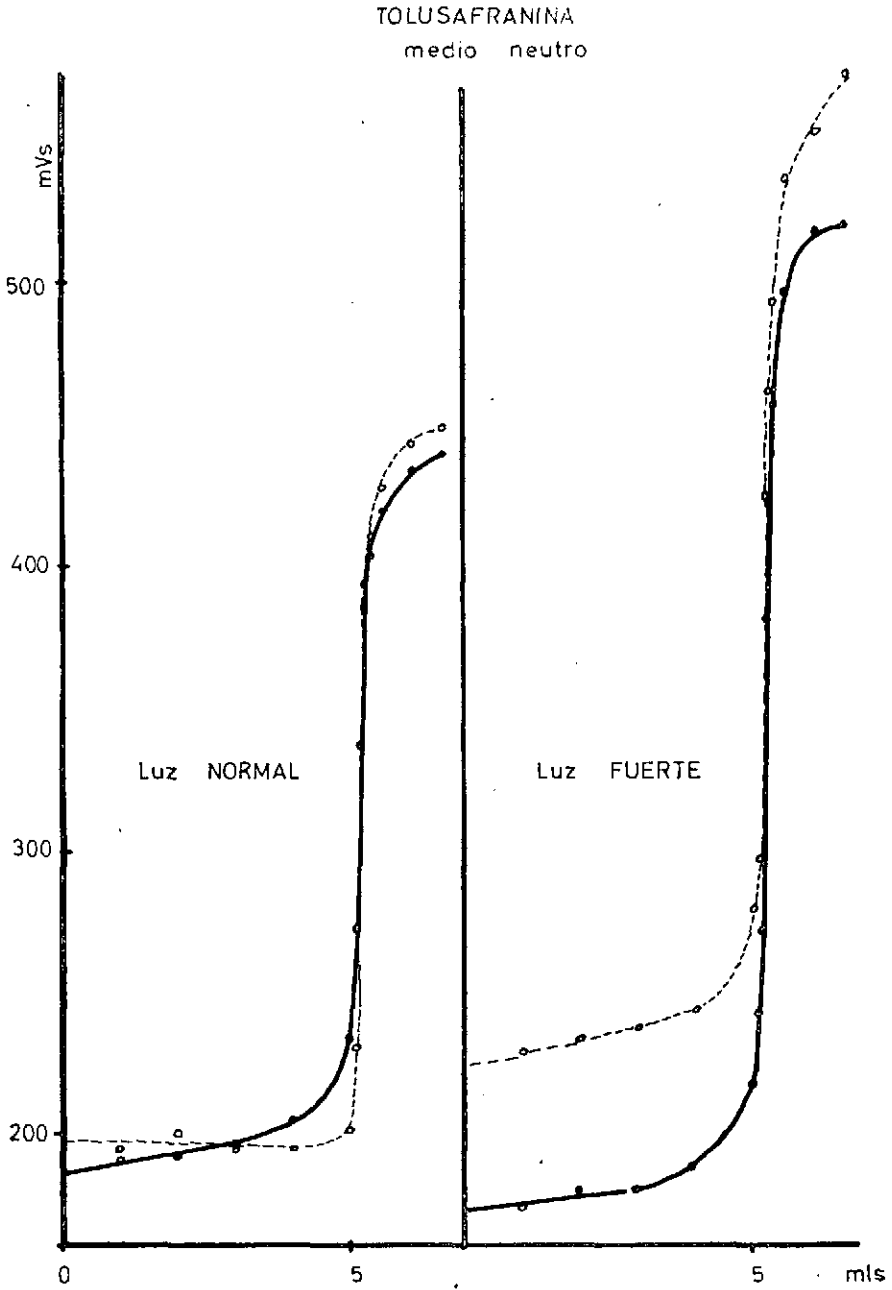


Fig 3-6



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-6

Luz normal

Bromuro		Tolusafranina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	187	0,00	194
1,00	194	1,00	190
2,00	200	2,00	191
3,00	194	3,00	196
4,00	194	4,00	204
4,50	194	4,50	210
5,00	211	5,00	234
5,10	230	5,10	272
5,15	337	5,15	386
5,20	388	5,20	394
5,30	411	5,30	404
5,50	428	5,50	420
6,00	444	6,00	435
6,50	450	6,50	440

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-6

Luz fuerte

Bromuro		Tolusafranina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	230	0,00	210
1,00	230	1,00	174
2,00	234	2,00	180
3,00	238	3,00	180
4,00	244	4,00	188
4,50	252	4,50	197
5,00	280	5,00	218
5,10	298	5,10	243
5,15	426	5,15	273
5,20	463	5,20	382
5,30	494	5,30	459
5,50	538	5,50	498
6,00	555	6,00	520
6,50	576	6,50	522

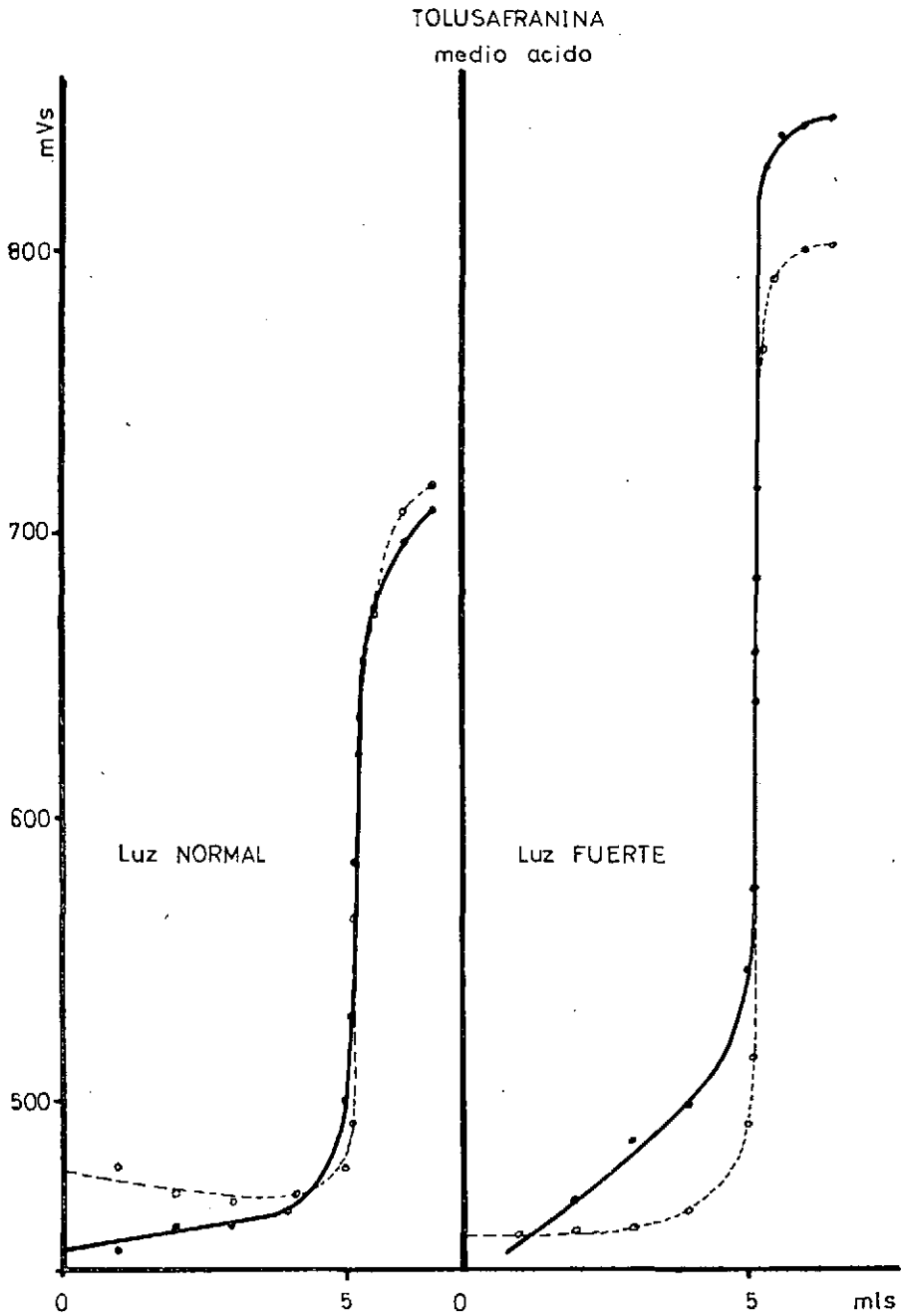


Fig 3-7



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-7

Luz normal

Bromuro		Tolusafranina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	448	0,00	324
1,00	477	1,00	447
2,00	467	2,00	455
3,00	463	3,00	454
4,10	466	4,00	460
4,50	463	4,50	472
5,00	476	5,00	500
5,10	492	5,10	530
5,15	565	5,15	584
5,20	622	5,20	635
5,30	647	5,30	655
5,50	671	5,50	673
6,00	708	6,00	697
6,50	817	6,50	708

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-7

Luz fuerte

Bromuro		Tolusafranina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	441	0,00	376
1,00	252	1,00	384
2,00	453	2,00	464
3,00	455	3,00	485
4,00	460	4,00	498
4,50	468	4,50	514
5,00	491	5,00	546
5,10	515	5,10	575
5,15	640	5,15	658
5,20	715	5,20	784
5,30	765	5,30	830
5,50	790	5,50	842
6,00	800	6,00	844
6,50	802	6,50	848

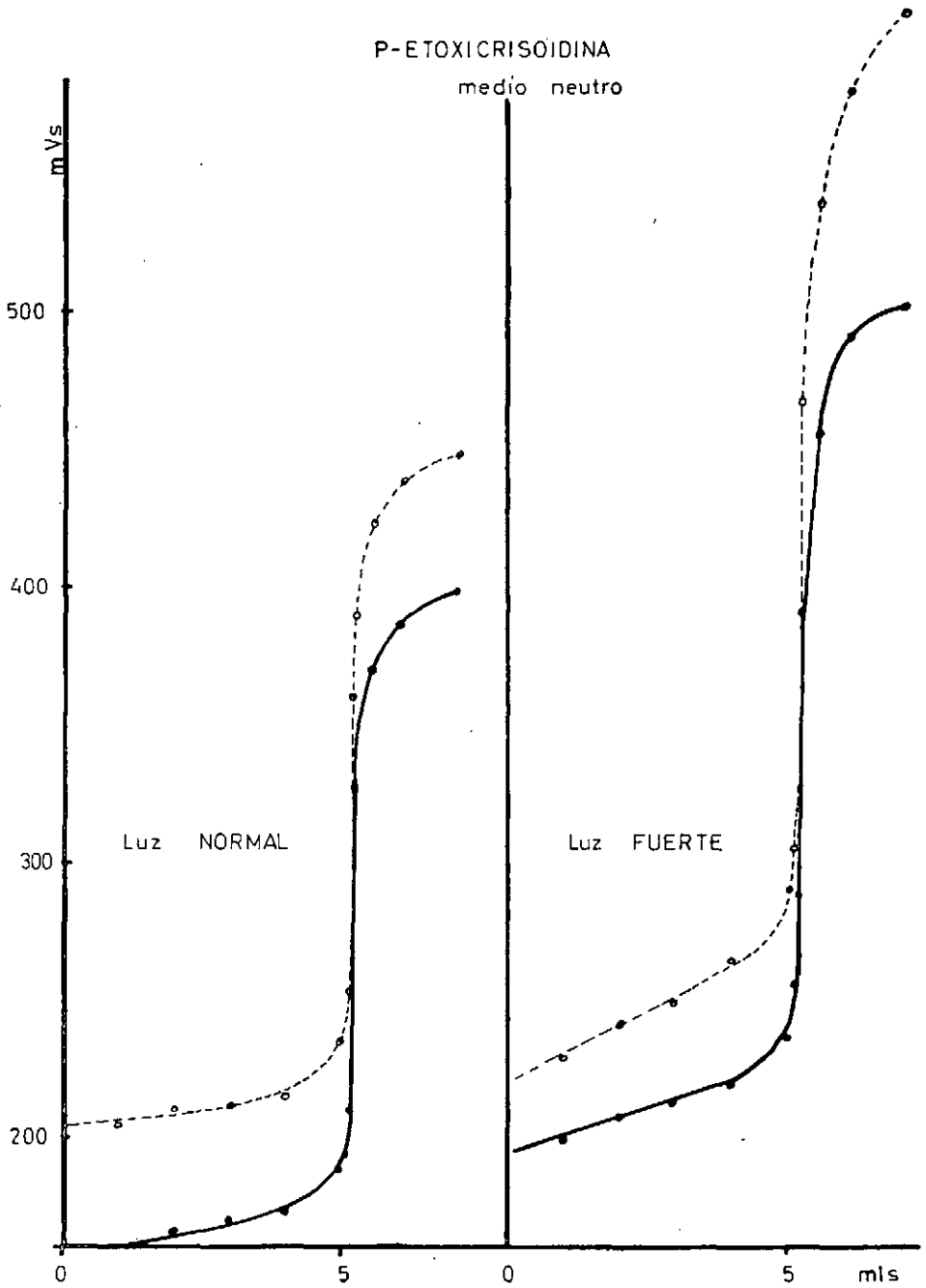


Fig. 3-8

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-8

Luz normal

Bromuro		P-Etoxicrisoidina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	186	0,00	193
1,00	204	1,00	157
2,00	210	2,00	165
3,00	211	3,00	169
4,00	214	4,00	173
5,00	236	5,00	188
5,10	254	5,10	194
5,15	360	5,15	210
5,20	390	5,20	328
5,50	425	5,50	370
6,00	440	6,00	387
7,00	450	7,00	400

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-8

Luz fuerte

Bromuro		P-Etoxicierisoidina	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	208	0,00	214
1,00	230	1,00	200
2,00	242	2,00	208
3,00	250	3,00	214
4,00	266	4,00	220
5,00	292	5,00	238
5,10	307	5,10	258
5,15	336	5,15	590
5,20	470	5,20	393
5,50	542	5,50	548
6,00	583	6,00	494
7,00	612	7,00	505

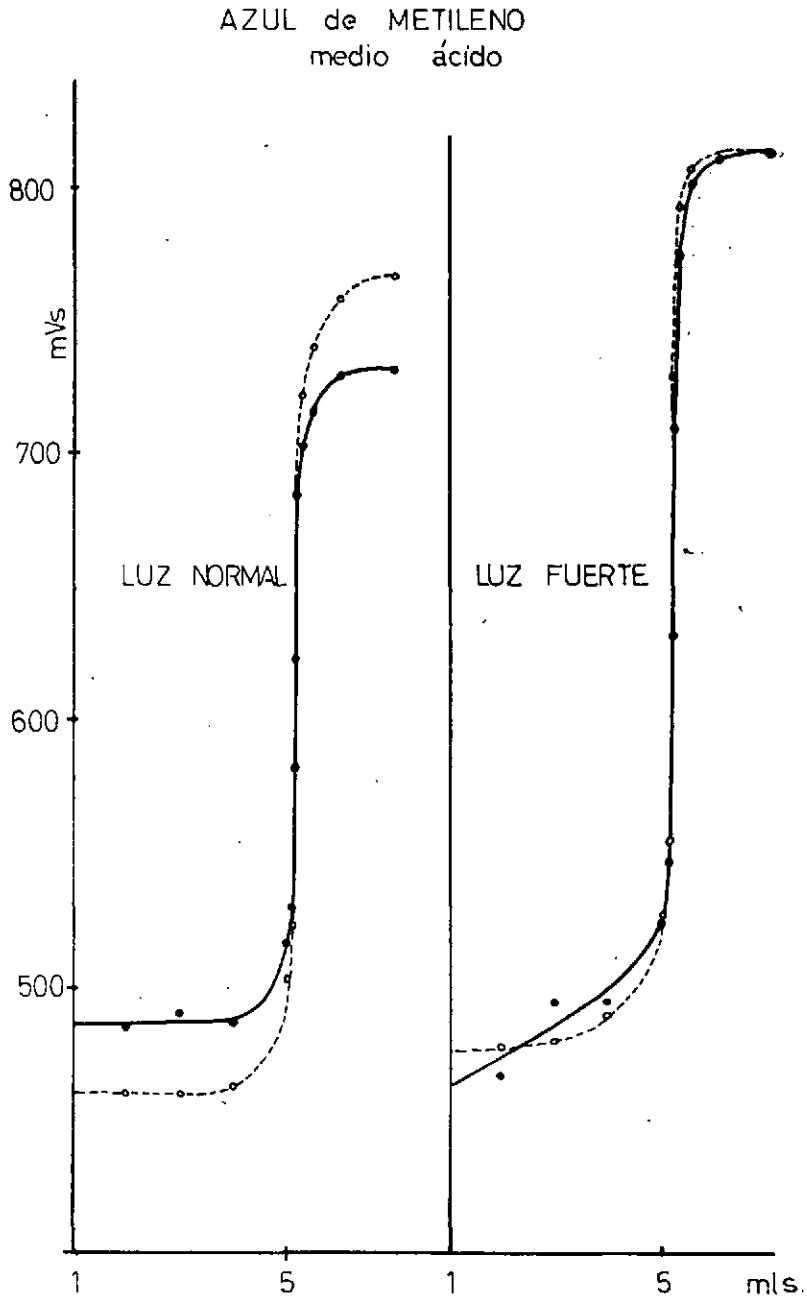


Fig. 3-9



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-9

Luz normal

Bromuro		Azul de metileno	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	400	0,00	406
1,00	490	1,00	468
2,00	460	2,00	485
3,00	460	3,00	490
4,00	463	4,00	487
5,00	504	5,00	517
5,10	524	5,10	530
5,15	582	5,15	533
5,20	685	5,20	686
5,30	722	5,30	703
5,50	740	5,50	716
6,00	758	6,00	730
7,00	767	7,00	732

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-9

Luz fuerte

Bromuro		Azul de metileno	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	447	0,00	386
1,00	490	1,00	447
2,00	478	2,00	467
3,00	480	3,00	495
4,00	490	4,00	495
5,00	528	5,00	525
5,10	556	5,10	548
5,15	730	5,15	532
5,20	732	5,20	710
5,30	790	5,30	775
5,50	808	5,50	802
6,00	813	6,00	812
7,00	813	7,00	814



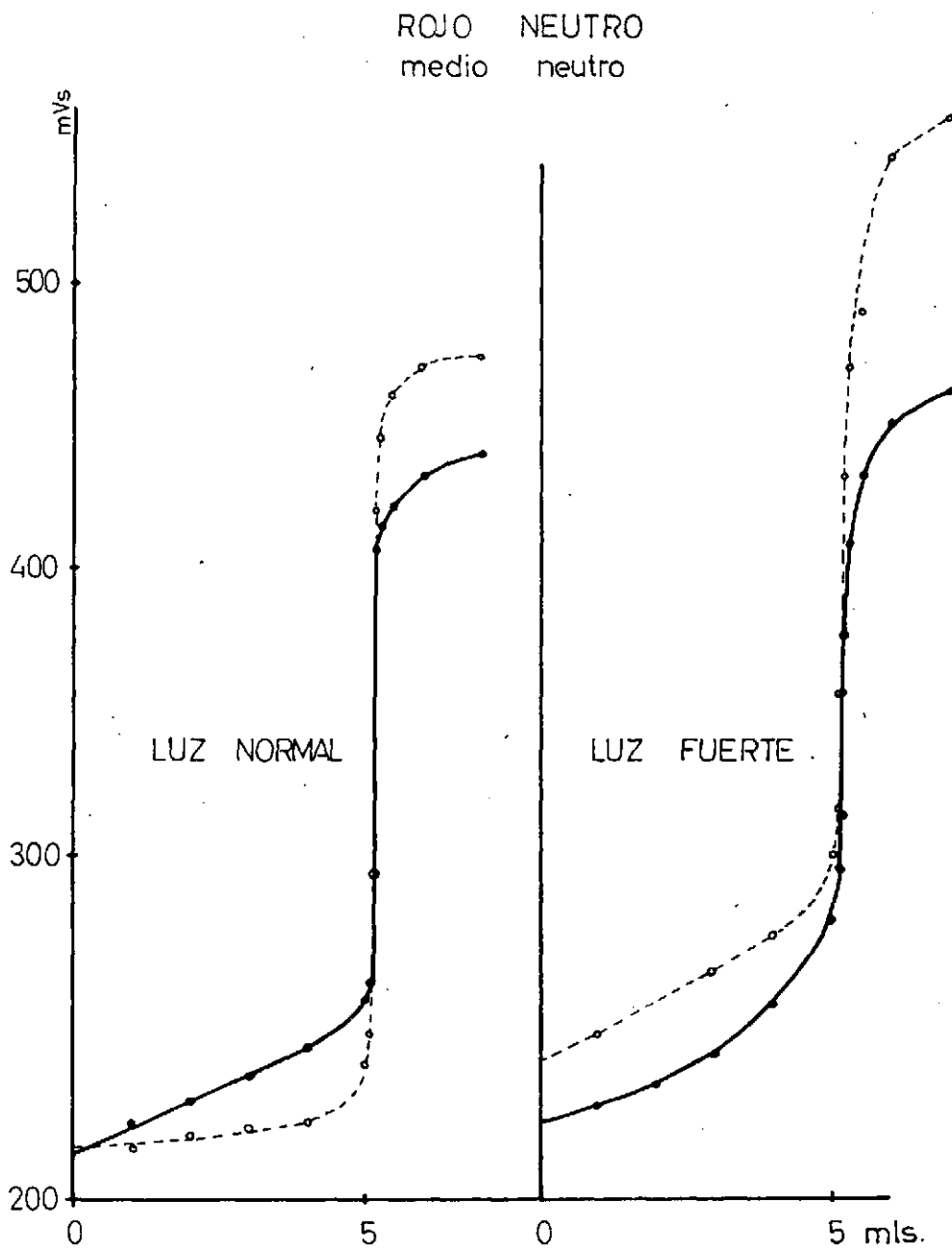


Fig. 3-10

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-10

Luz normal

Bromuro		Rojo neutro	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	187	0,00	202
1,00	198	1,00	206
2,00	202	2,00	214
3,00	204	3,00	223
4,00	206	4,00	233
5,00	227	5,00	250
5,10	238	5,10	256
5,15	294	5,15	327
5,20	421	5,20	406
5,30	446	5,30	414
5,50	460	5,50	421
6,00	470	6,00	432
7,00	474	7,00	440

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-10

Luz fuerte

Bromuro		Rojo neutro	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	232	0,00	205
7,00	238	1,00	212
2,00	272	2,00	220
3,00	260	3,00	230
4,00	272	4,00	248
5,00	300	5,00	278
5,10	316	5,10	295
5,15	356	5,15	314
5,20	432	5,20	376
5,30	470	5,30	408
5,50	450	5,50	432
6,00	544	6,00	450
7,00	558	7,00	462

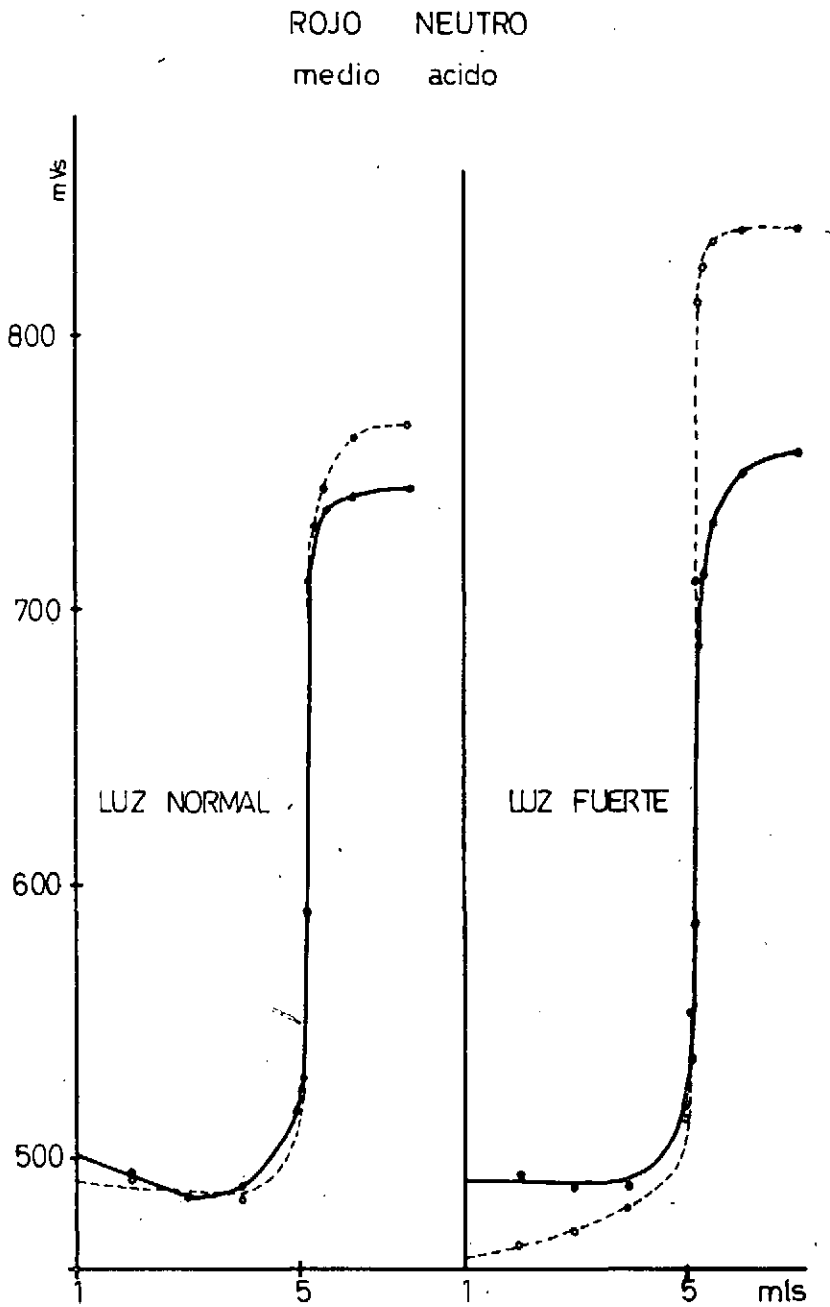


Fig 3-11



TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-11

Luz normal

Bromuro		Rojo neutro	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	438	0,00	392
1,00	500	1,00	470
2,00	492	2,00	495
3,00	488	3,00	486
4,00	485	4,00	490
5,00	518	5,00	525
5,10	530	5,10	533
5,15	590	5,15	590
5,20	710	5,20	692
5,30	732	5,50	736
5,50	744	6,00	740
6,00	762	7,00	744
7,00	767		

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 3-11

Luz fuerte

Bromuro		Rojo neutro	
mls.	mVs.	mls.	mVs.
0,00	415	0,00	400
1,00	466	1,00	462
2,00	468	2,00	495
3,00	473	3,00	490
4,00	482	4,00	490
5,00	515	5,00	520
5,10	553	5,10	537
5,15	710	5,15	586
5,20	812	5,20	687
5,30	825	5,30	712
5,50	834	5,50	732
6,00	838	6,00	750
7,00	839	7,00	758

PARTE EXPERIMENTAL

Tomamos inicialmente dos disoluciones, una de nitrato de plata M/50 y otra de bromuro potásico de la misma concentración. Se contrastan mutuamente, mediante el empleo de fenosafranina como indicador de adsorción. De este contraste se desprende que 5 mls. de nuestra disolución de bromuro potásico gastan 5,20 mls. de disolución de nitrato de plata. Así ya tenemos localizado el punto, por lo menos con relativa exactitud, en que ha de producirse el salto de potencial red-ox en las siguientes potenciometrías.

El experimento "de fondo", podríamos decir, consiste en la precipitación de 5 mls. de bromuro potásico M/50, añadiendo desde una bureta disolución M/50 de nitrato de plata. La correspondiente potenciometría es lo que podemos denominar "en blanco", y en las gráficas aparece dibujada con línea discontinua. Luego, se añade la sustancia cuyo efecto sobre el potencial se quiere estudiar y se verifica otra potenciometría, que se compara con la anterior. La gráfica que representa la potenciometría con la especie modificadora del potencial es de trazo continuo.

En el caso del telurato potásico (figura 3-1) bajo luz "normal", a la muestra-base de bromuro potásico se añadió un mililitro de disolución saturada de telurato, mientras que a la muestra "en blanco" se le añadió un mililitro de agua bidestilada para que las concentraciones de bromuro fuesen las mismas en ambas muestras. Las muestras se acidificaron con una gota de ácido sulfúrico 7 N. En las gráficas de la parte derecha de la misma figura 3-1, es decir, con "luz fuerte", se añadió dos mililitros de disolución saturada de telurato, y se acidificó con una gota de sulfúrico 2 N; de este modo la mayor concentración de telurato y la menor acidez favorece la formación del complejo de telurato y Ag^{+} .

Con el fin de probar que la disminución del potencial operada por la presencia de telurato en el experimento anterior no se debe al secuestro de los Ag^{+} de la disolución por el anión telurato, se hizo una medida de los potenciales que va adquiriendo una muestra de agua bidestilada cuando sobre ella va cayendo una disolución M/50 de nitrato de plata, y

se la comparó con otra obtenida sustituyendo el agua pura por una disolución saturada de telurato potásico. Los resultados se pueden ver en la figura 3-2.

Cuando se estudia la acción de la fenosafranina se emplean tres gotas de disolución acuosa $2 \cdot 10^{-3}$ M en fenosafranina. Las gráficas correspondientes son las de las figuras 3-3 y 3-4.

Las potenciometrías denominadas de "oscuridad" se verificaron, naturalmente, con una débil luz roja.

De eritrosina B fueron empleadas cinco gotas de solución 10^{-3} M de este colorante. Figura 3-5.

En las figuras 3-6 y 3-7 se describe gráficamente la influencia de la tolosafranina, de la que se emplearon 3 gotas de disolución al 0,2 %.

Con respecto a la p-etoxi-crisoidina se añadieron 3 gotas de disolución al 0,1 %. Figura 3-8.

De azul de metileno se utilizaron 3 gotas de disolución al 0,1 %. Figura 3-9.

Y de rojo neutro se emplearon 3 gotas de disolución $2 \cdot 10^{-1}$ M con los resultados que presentan las figuras 3-10 y 3-11.

Las medidas fueron efectuadas con electrodo de platino. Este electrodo, entre medida y medida, era sometido a las siguientes operaciones de limpieza: En primer lugar, se lavaba con tiosulfato sódico para disolver la capa de haluro de plata depositada durante la potenciometría anterior; a continuación, se eliminaba cuidadosamente el tiosulfato por lavados repetidos con agua. Entonces se trataba el electrodo con ácido nítrico muy concentrado para disolver los residuos de plata metálica procedentes principalmente de la fotólisis. Se lavaba con agua de nuevo, y se introducía en una disolución en la que se estuviese formando hidrógeno para reducir los posibles óxidos de platino que se hubiesen formado ante el ácido nítrico concentrado. Se lava nuevamente con agua y se calcina, entre otras razones, para eliminar el hidrógeno adsorbido.

Aparatos utilizados

Potenciómetro Philips pH Meter GM 4494.

Agitador magnético Metrohm.

Lámpara de luz blanco de 100 vatios.

CAPITULO IV

LA TIONINA COMO INDICADOR DEL TIPO FENOSAFRANINA

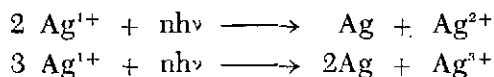
La hemos mencionado trabajos llevados a término en estos Laboratorios que confirman con fuerza creciente la hipótesis de la dismutación fotoquímica en los haluros de plata.

Primero (5) fueron las curvas de adsorción de la fenosafranina por el bromuro de plata bajo la influencia de los iones NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} y OH^- en distintas condiciones de exposición luminosa.

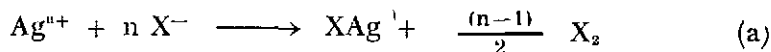
Después (6) se detectó espectrofotométricamente la presencia de una fuerte "acidez tipo Lawis" en la superficie de los haluros de plata, capaz de formar un "neutralizado Lewis" con la fenosafranina, inexplicable con la mera consideración de la plata unipositiva. La desaparición del color azul de este "neutralizado Lewis" cuando se añade AEDT- Na_2H_2 parece señalar una transposición de los $\text{Ag}(+n)$, responsables de la acidez Lewis, desde la fenosafranina al AEDT. Esta transposición de los $\text{Ag}(n+)$ viene apoyada por la pequeña constante de estabilidad del quelato de AEDT con $\text{Ag}(1+)$. Pero especialmente se fundamenta en la posterior creación, también en estos Laboratorios de quelatos AEDT-plata pluripositiva, gran parte de cuya labor se incluye en esta Memoria.

Y finalmente, en el Capítulo anterior, hemos descrito un conjunto de experimentos que desde el punto de vista potenciométrico corroboran la hipótesis que comentamos.

Por lo dicho, podemos concluir que en las caras exteriores de los cristales de haluros de plata se desarrollan dismutaciones actínicas según una, las dos o una combinación de las reacciones:



Los iones de plata en estados de oxidación tan enérgicos reaccionan rápidamente con los aniones haluro, para poner en libertad el halógeno correspondiente, según la reacción:



que, junto con las reacciones anteriores conduce a la conocida fotolisis con formación de plata y halógeno libre.

Si nosotros bloqueamos la $\text{Ag}(n+)$ por complejación, impedimos la reacción (a), y por otra parte, este hecho, unido a la cobertura de la superficie con el complejo, conduce a un frenado de la fotolisis.

A la luz de estos hechos ha podido explicarse (5) el comportamiento aparentemente anómalo de la fenosafranina como indicador de adsorción en argentometría, pues la conducta de este colorante resultaba excepcional desde el punto de vista de la teoría de Fajans.

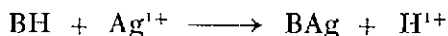
En efecto, la teoría de Fajans era insuficiente para explicar el hecho de que sea precisamente coincidiendo con la desorción del colorante de la superficie del precipitado al pasar del cuerpo haluro al cuerpo plata cuando tenga lugar el viraje de rosa a azul del indicador. En cambio, tal fenómeno resulta esclarecido si se tiene en cuenta que si bien gran proporción del colorante es expulsada al medio, la superficie del haluro de plata queda recubierta de una capa azul constituida por el complejo fenosafranina: $\text{Ag}(n+)$.

Con estos antecedentes, nosotros hemos iniciado la búsqueda de otros colorantes similares a la fenosafranina, en los que se reproduzcan los fenómenos ya conocidos para la fenosafranina.

Según una detenida labor de selección, la tionina nos ha resultado uno de estos indicadores convenientes.

Una prueba de tal similitud la tenemos en la comparación de las curvas de adsorción hidrolítica, representadas en la figura 4-1, en el curso de la precipitación de los iones Br^{-} con Ag^{+} (con la presencia o sin ella, del indicador tionina. Estas curvas son prácticamente iguales a pesar del cambio de color que tiene lugar en el punto de equivalencia cuando existe el indicador. Tanto el pequeño descenso final como su pequeña pendiente señalan que la insignificante acidez finalmente engendrada se debe sólo al pequeño exceso que queda en el medio de la disolución de nitrato de plata que se añade.

Es decir, que el viraje de violeta a azul de la tionina no se debe al proceso ya clásico.



sino que parece obedecer más bien, como en el caso de la fenosafranina, a una combinación de la base colorante con los iones polivalentes de la plata.

* * *

En las volumetrías efectuadas con la tionina como indicador argentométrico de adsorción se observó que al pasar del cuerpo haluro al cuerpo plata, la superficie del precipitado vira de violeta a azul, y simultáneamente se aprecia expulsión del colorante al medio, de manera semejante a lo que sucede con la fenosafranina.

Se ha comprobado la reversibilidad del viraje. En efecto, al llegar al cuerpo plata hay expulsión de colorante, pero si añadimos haluro en cantidad suficiente para pasar de nuevo al cuerpo haluro el colorante desaparece casi por completo del medio, y al mismo tiempo el precipitado vuelve de nuevo al color violeta. Con el transcurso del tiempo el color del medio se intensifica en forma de azul violáceo y el precipitado modifica poco a poco su color que evoluciona progresivamente hacia el azul.

Una aplicación de la tionina por su analogía con la fenosafranina constituyen las valoraciones expuestas en la parte experimental, en la que se detalla la utilización volumétrica de dicho indicador. Así se realiza la argentometría de ioduros, bromuros y cloruros, y la determinación inversa de Ag^+ con disolución contrastada de bromuro. En todas ellas, también al igual que con la fenosafranina en el "modus operandi" clásico se emplea un medio ácido, por encontrarlo más conveniente.

Si operamos a pH más alto, el viraje que se observa al pasar del cuerpo plata es de violeta a verde.

En este medio se observa un retraso en el cambio de color, aunque este retraso se mantiene constante al pasar a proporciones mayores de la muestra de nitrato de plata a valorar. Cuando se emplean mayores cantidades de indicador el color verde del final del viraje tiene un matiz tanto más azulado cuanto mayor sea la concentración del indicador. Hecho perfectamente conocido ya en investigaciones análogas en otros casos y con otros indicadores.

En esta misma línea de investigaciones atrajo nuestra atención el sobregasto que se produce en determinaciones de mezclas de haluros, y la variabilidad de este sobregasto con las diferentes proporciones mutuas de los haluros mezclados. Este hecho fue puesto de manifiesto por Fajans, quien no le encontró explicación. Nosotros hemos realizado estudios sobre el tema, principalmente con la eosina como indicador, ensayando la influencia del pH y los fotosensibilizadores en el sobregasto, pero hasta el

momento los valores obtenidos no integran una secuencia general y coherente, posiblemente por la dificultad de ajustar con precisión los regímenes luminosos. Por esto hemos considerado conveniente excluir estos trabajos en esa Memoria.

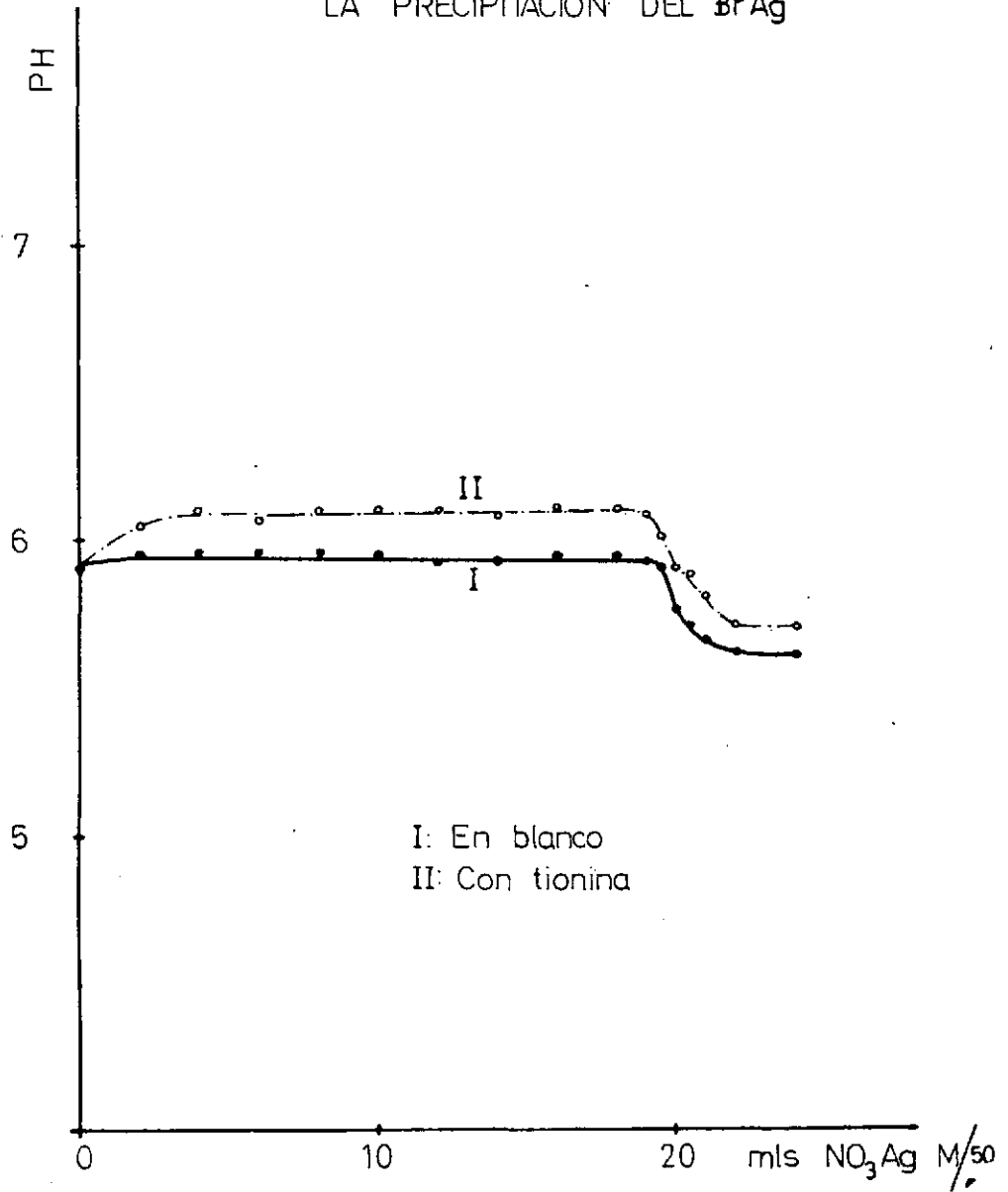
EVOLUCION DEL pH EN
LA PRECIPITACION DEL BrAg

Fig 4-1

TABLAS DE LAS GRAFICAS

Figura 4-1

"en blanco"		Ticnina	
mls.	pH	mls.	pH
0	5,90	0	5,90
2	5,95	2	6,05
4	5,95	4	6,10
6	5,95	6	6,06
8	5,95	8	6,10
10	5,95	10	6,10
12	5,92	12	6,10
14	5,92	14	6,08
16	5,94	16	6,10
18	5,94	18	6,10
19	5,92	19	6,08
19,5	5,90	19,5	6,00
20	5,75	20	5,90
20,5	5,70	20,5	5,88
21	5,65	21	5,80
22	5,60	22	5,70
24	5,60	24	5,70

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS UTILIZADOS

Disolución de NO_3Ag N/10, N/50, y N/100.

La disolución N/10 se valora gravimétricamente contra Cl^- . Las disoluciones N/50 y N/100 se preparan por dilución de la anterior.

Disolución de ClK N/10 y N/50

Se contrasta gravimétricamente contra disolución de NO_3Ag . La disolución N/50 se prepara por dilución de la anterior.

Disolución de BrK N/10 y N/100

Contrastada gravimétricamente como la anterior disolución de ClK . La disolución N/100 se obtiene por dilución de la N/10.

Disolución de IK N/10 y N/50.

Del mismo modo que la anterior.

Disolución de tionina, 0,2 %.

Se disuelven 0,2 grs. de tionina en agua bidestilada hasta completar un volumen de 100 mls.

Disolución de ácido nítrico, 1 N.

PROCEDIMIENTO

VALORACION DE I^- CON Ag^+

A la disolución de yoduro potásico colocada en un vaso de precipitados se le añade el indicador constituido por las gotas de disolución acuosa de tionina que correspondan al volumen de la muestra y que se detallan en la Tabla I. Posteriormente se añade 5 gotas de ácido nítrico de concentración 1 N.

La disolución así preparada queda teñida por una coloración azul-violeta. En estas condiciones el indicador permanece parcialmente coagulado, fenómeno que no perturba para la buena marcha de la volumetría y del viraje. Al añadir la primera gota de disolución de nitrato se observa una intensificación del color violeta. Esta coloración violeta tiñe el precipitado, mientras que el medio permanece más o menos incoloro. Conforme se va precipitando el yoduro de plata por adición del reactivo desde la bureta, el color del precipitado va mostrando un matiz azulado débil junto al violeta. En el momento en que se cruza el punto de equivalencia el color del precipitado viran de violeta azulado a azul, al paso que el medio sobrenadante queda prácticamente incoloro, aunque a partir de este instante, con el transcurso del tiempo, se observa una expulsión progresiva de colorante.

En las muestras de concentración N/50 los fenómenos son análogos, si bien más atenuados.

Como es natural en las volumetrías con indicadores de adsorción, debe mantenerse una fuerte agitación a lo largo de toda la volumetría y preferentemente en las proximidades del punto de equivalencia para poder apreciar bien todos los fenómenos indicados.

VALORACION DE Br^- CON Ag^+

El procedimiento es el mismo que acabamos de describir para el I^- , aunque salvando las diferencias en las cantidades añadidas de indicador y ácido nítrico, que vienen detalladas en la Tabla II.

Los fenómenos que se desarrollan son idénticos al caso anterior, con la ventaja de que con el bromuro el viraje es más brillante que con el ioduro. Esto permite extender el intervalo de concentraciones determinables hasta las M/100.

VALORACION DE Cl^- CON Ag^+

Procedimiento idéntico al empleado con los haluros anteriores, con las especificaciones relativas al indicador y la acidez reseñadas en la Tabla III.

El viraje es prácticamente el mismo: el color del precipitado pasa de violeta a azul violáceo.

VALORACION DE Ag^+ CON Br^-

Colocada la disolución de Ag^+ en el vaso se le añaden el indicador y las gotas de ácido nítrico 1 N que se expresan en la Tabla IV, de acuerdo con los volúmenes y las concentraciones.

La reversibilidad del viraje y del intercambio de colorante entre el precipitado y el medio es completa. La secuencia de adsorciones, desorciones y cambios cromáticos es idéntica e invertida con relación a la valoración de Br^- . El viraje es, por consiguiente, de azul a violeta.

TABLA NUM. I

Dis de NO ₂ H 1N gotas	Dis. de tionina 0,2 % gotas	Dis. de IK mls.	Dis. de NO ₂ Ag mls.	I ⁻ puesto	I ⁻ encontrado	Error aprox %
		N/10 f=0,9960	N/10 f=1,0000	grs	grs.	
5	10	2	2	0,0252	0,0253	+ 0,40
5	20	5	5,00	0,0632	0,0634	+ 0,30
5	30	10	9,97	0,1264	0,1265	+ 0,10
5	50	20	19,92	0,2528	0,2528	+ 0,00
		N/50 f=0,9960	N/50 f=1,0000	grs. × 5	grs. × 5	
1	2	2	2,00	0,0252	0,0253	+ 0,40
5	4	5	4,99	0,0632	0,0633	+ 0,15
5	6	10	10,00	0,1264	0,1269	+ 0,40
5	10	20	19,90	0,2328	0,2525	- 0,10



TABLA NUM. II.

Dis de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de tionina 0,2 % gotas	Dis de BrK mls.	Dis. de NO ₃ Ag mls.	Br ⁻ puesto	Br ⁻ encontrado	Error aprox. %
		N/10 f=1,0040	N/10 f=1,0000	grs.	grs.	
5	10	2	2,02	0,0160	0,0161	+ 0,60
5	20	5	5,05	0,0401	0,0403	+ 0,50
5	30	10	10,02	0,0802	0,0900	- 0,25
5	40	20	20,00	0,1204	0,1598	- 0,35
		N/100 f=1,0040	N/100 f=1,0000	grs. × 5	grs × 5	
1	1	2	2,00	0,0160	0,0159	- 0,60
2	2	5	5,05	0,0401	0,0403	+ 0,50
2	3	10	10,01	0,0802	0,0799	- 0,35
5	6	20	20,10	0,1604	0,1606	+ 0,10

TABLA NUM. III

Dis de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de tionina 0,2 % gotas	Dis de ClK mls.	Dis. de NO ₃ Ag mls.	Cl ⁻ puesto	Cl ⁻ encontrado	Error aprox %
		N/10 f=0,9960	N/10 f=1,0000	grs.	grs.	
2	5	2	2,00	0,0070	0,0070	0,00
2	20	5	5,03	0,0177	0,0178	+0,60
5	25	10	9,95	0,0353	0,0352	-0,20
5	30	20	19,90	0,0706	0,0705	-0,15
		N/50 f=0,9960	N/50 f=1,000	grs. × 5	grs. × 5	
5	5	2	1,98	0,0070	0,0070	0,00
5	10	5	5,01	0,0176	0,0177	+0,60
10	15	10	10,00	0,0353	0,0354	+0,20
15	20	20	20,02	0,0706	0,0709	+0,40

TABLA NUM. IV

Dis de NO ₃ H 1N gotas	Dis. de tionina 0,2 % gotas	Dis de NO ₃ Ag mls.	Dis de BrK mls.	Ag ⁺ puesto	Ag ⁺ encontrado	Error aprox %
		N/10 f=1,0000	N/10 f=1,0040	grs.	grs.	
6	8	2	1,99	0,0215	0,0215	0,00
10	20	5	5,00	0,0539	0,0541	+ 0,40
15	30	10	9,90	0,1078	0,1072	-0,55
20	40	20	19,82	0,2157	0,2146	-0,50
		N/100 f=1,0000	N/100 f=1,0040	grs. × 5	grs × 5	
3	1	2	2,00	0,0215	0,0216	+ 0,50
5	3	5	4,98	0,0539	0,0539	0,00
5	5	10	10,01	0,1078	0,1084	+ 0,55
10	10	20	19,85	0,2157	0,2149	-0,40

CONCLUSIONES

1.—Se ha logrado por vez primera la formación de compuestos de coordinación de la plata polivalente con los siguientes complejos: Acido 1,2-diamino-ciclohexano-tetraacético (en anagrama, ADCT), ácido dietileno-triamino-pentaacético (ADTP), ácido nitrilo-triacético (ANT) y ácido etilenglicol bis-(β -aminoetil eter)-N,N'-tetraacético (AEGT).

2.—El ADCT-Ag(n+) se ha formado por dos caminos: a) Oxidación en medio acuoso del nitrato de plata con persulfato potásico y simultánea complejación de los (Ag(n+)) formados; b) Acción complejante directa del AEDT sobre el AgO.

3.—Han sido alcanzados análogos resultados con el ADTP, al seguir caminos parejos a los empleados en el caso del ADCT.

4.—Empleando persulfato potásico como oxidante hemos realizado el correspondiente complejo de AEGT.

5.—Este complejo de AEGT ha sido también engendrado a partir de la dismutación fotoquímica de la plata en presencia de eritrosina B y bajo una intensa iluminación. La reacción de desproporción debe corresponder, sin duda, a un efecto de fotosensibilización.

6.—Se ha realizado el complejo ANT-Ag(n+) por el precitado procedimiento de oxidación con persulfato.

7.—Han sido comprobadas y fijadas las condiciones de formación del AEDT-Ag(n+), aparte de estudiar en cierto modo la influencia de la luz.

8.—Se ha llegado a la génesis del AEDT-Ag(n+) por el mismo sistema de sensibilización fotoquímica con eritrosina que sirvió para el caso del AEGT-Ag(n+).

9. Se ha seguido espectrofotométricamente la fotodescomposición del eritrosinato de plata.

10.—Por vía potenciométrica, se ha comprobado la aparición de los iones ($\text{Ag}(n+)$) de origen fotoquímico en la superficie de los haluros de plata, mediante el empleo del anión telurato como secuestrante de los $\text{Ag}(n+)$.

11.—Hemos estudiado algunas de las manifestaciones que en las potencimetrías argentométricas introducen ciertos colorantes adsorbidos sobre las redes de los haluros de plata en relación con la intensidad de la luz. Las comparaciones de las distintas curvas parece que también confirman en algunos casos la posible formación de plata polivalente. Los colorantes utilizados han sido: la fenosafranina, toluosafranina, p-etoxicrisoidina, rojo neutro, azul de metileno, tionina, eritrosina y eosina. La mayor parte de los cuales corresponde, como era procedente, al grupo de los colorantes desensibilizadores ópticos.

12.—Hemos realizado investigaciones que permiten interpretar el mecanismo de la tionina como indicador de adsorción. Este mecanismo se presenta como muy semejante al de la fenosafranina.

y 13.—Se ha aprovechado el empleo de la tionina para realizar argentometrías de Cl^- , Br^- y I^- , así como para efectuar las volumetrías inversas de Ag^+ con Br^- .

BIBLIOGRAFIA

- (1) VLADIMIRO SCATTURIN, *Ricerca Sci.* 27, 2163-72 (1957). C.A., 35 B, 1958.
- (2) BARBIERI, *Gazz. chim. ital.*, 42, II, 7 (1912); (b) *Atti accad. Lincei*, 21, I, 560 (1912).
- (3) (a) BARBIERI, *Atti accad. Lincei*, 17, 1078 (1933); (b) Cox, Wardlan and Webster, *J. Chem. Soc.* 775 (1936).
- (4) (a) BRAUNER AND KUZMA, *Ber.*, 40, 3362 (1907); (b) MALATESTA, *Gazz. chim. ital.*, 71, 580 (1941).
- (5) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO, *La influencia de los iones de plata polivalente en las argentometrías con indicadores de adsorción*. Anal. R. Soc. Esp. Fis. y Quím., LIX (B), pág. 263, núm. 4, abril 1963.
- (6) F. SIERRA y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO, *Los indicadores en fase heterogénea y la fotólisis. La fenosafranina y la rodamina 6 G*, Anal. R. Soc. Esp. Fis. y Quím., 57-B, 369 (1961).
- (7) MALATESTA, *Gazz. chim. ital.*, 71, 467 (1941).
- (8) MALAPRADE, *Compt. rend.*, 210, 504 (1940).
- (9) (a) MULDORE, *Rec. trav. chim.*, 17, 129 (1898); (b) WATSON, *J. Chem. Soc.*, 89, 578 (1906); (c) JIRSA, *Z. anorg. allgem. Chem.* 148, 130 (1925); (d) NOYES, DE VAULT, CORYELL AND DEAHL, *Am. Chem. Soc.* 59, 1326 (1937).
- (10) (a) BARBIERI, *Ber.*, 60-B, 2427 (1927); (b) BOER AND VAN ORMONDT, *British Patent*, 579, 817 (1946); *Chem. Abstracts*, 41, 1401 (1947).
- (11) LUTHER AND POKORNY, *Z. anorg. Chem.*, 57, 290 (1908).
- (12) (a) EBERT, RODEWSKAS AND FRAZER, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3056 (1933); (b) RUFF AND GIESE, *Angew. Chem.*, 47, 480 (1934).
- (13) (a) NOYES, HOARD AND PITZER, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1221 (1935); (b) NOYES, CORYELL, STITT AND KOSSIAKOFF, *ibid.*, 59, 1316 (1937).
- (14) NOYES AND KOSSIAKOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1238 (1935).
- (15) MORGAN AND BURSTALL, *J. Chem. Soc.*, 2594 (1930).
- (16) BLAU AND H. WAMBACHER, *Photographic Desensitizers and Oxygen*, *Nature*, 134, 538 (1934).

