

Procedimiento de dosificación de Fajans

Uso de los indicadores de adsorción

por C. R. Cano Marotta

Químico-Farmacéutico

INSTITUTO DE QUIMICA

Fac. de Quim. y Farm. — Montevideo

El método de Fajans para la dosificación hidrovolumétrica de los halogenuros ha dejado de ser hoy día una experiencia de Cátedra para transformarse en un procedimiento de utilidad práctica. Sin embargo en nuestro medio aún no se hace uso corriente de él a pesar de presentar en algunos casos, apreciables ventajas sobre los clásicos métodos de Charpentier-Volhard y de Mohr.

Nuestro propósito es divulgar los resultados obtenidos en trabajos realizados siguiendo las técnicas que detallaremos más adelante.

Proponemos, además, el uso del gliceroalmidón como coáide protector en las dosificaciones argentimétricas de los halogenuros.

A) Fundamento Teórico

Haremos previamente una ligera revisión teórica de este método, cuyo conocimiento a fondo resultó de importancia decisiva para su definitiva imposición.

Los primeros trabajos publicados por K. Fajans y colaboradores (1) datan de 1923. Este autor propone determinar el punto final de la valoración por la coloración que adquieren los precipitados, en ese momento, mediante el uso de ciertos colorantes.

Estos colorantes denominados por Kolthoff "Indicadores de Adsorción" también son usados, a veces, como indicadores de la reacción del medio.

El azul de bromofenol, por ejemplo, es un

ácido débil cuyo pK es, según Clark (2), 3.98 y tiene una zona de viraje de pH 3 (amarillo) a pH 4.6 (azul).

Si precipitamos el NaCl de una solución con AgNO₃ en presencia de este indicador, al agregar un pequeño exceso sobre la cantidad equivalente, el precipitado formado adquiere una coloración lila.

Los indicadores de adsorción son en general ácidos o bases débiles que al disociarse dan aniones o cationes coloreados y son precisamente esos iones los que al ser adsorbidos comunican al precipitado un color característico.

LA ADSORCIÓN

Se entiende por adsorción la atracción que ejercen ciertas sustancias sólidas sobre las sustancias contenidas con el fluido que las rodea.

Los primeros estudios realizados sobre este fenómeno se relacionaban a la adsorción de los gases tales como el Hidrógeno por el Paladio o el Platino o la adsorción del ac. acético por el carbón.

El tipo de adsorción que nos interesa en nuestro caso y que podríamos llamar adsorción iónica es de estudio más reciente.

En las determinaciones gravimétricas este fenómeno es uno de los responsables de las impurezas retenidas por los precipitados y son, precisamente, los iones comunes con el precipitado los que impurifican en mayor grado.

LAS REDES CRISTALINAS — ADSORCIÓN POR ADICIÓN — TEORIA DE FAJANS

Los lauegramas nos muestran que los precipitados obtenidos por vía química forman comunmente redes iónicas aunque no típicas como las del NaCl. En estas redes cristalinas, mientras los iones del interior del cristal se hallan sujetos a las fuerzas atractivas de los iones de signo contrario que los circundan (en sus 6 caras para el sistema cúbico); los iones de la superficie experimentan menor número de atracciones, puesto que la cara exterior queda libre.

Queda por lo tanto a esos iones la posibilidad de satisfacer esas valencias residuales atrayendo iones de signo contrario que se hallen en la solución que los rodea.

Es lógico que esta atracción se efectúe con preferencia hacia los iones comunes al cristal pues entre ellos deben existir fuerzas de atracción mayores dado que se trata de sustancias insolubles, aunque no se descarta la posibilidad de atraer también iones extraños que se hallen en solución como veremos más adelante.

Esta primer capa de iones atraídos se hallará rodeada por otra de signo contrario para mantener la electroneutralidad dando lugar a una doble capa eléctrica. Los iones atraídos están corrientemente solvatados.

En las figuras siguientes reproducimos cortes esquemáticos de una partícula de Haluro de Plata según se halle en presencia de exceso de ión Plata, fig. 1; o exceso del anión, fig. 2.

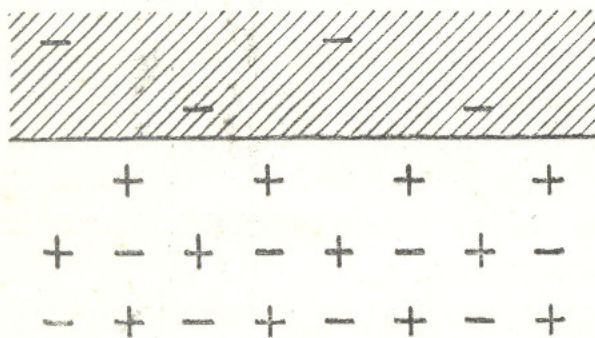


Fig. 1

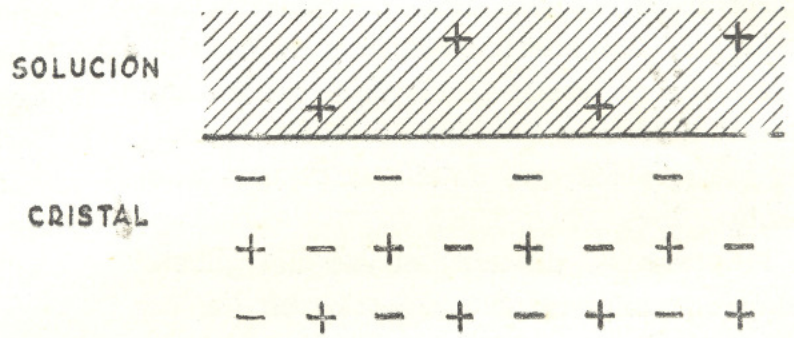
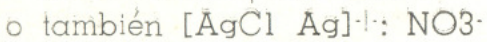
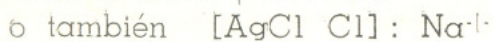
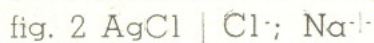


Fig. 2

Esto podemos escribirlo, si se tratara de AgCl en presencia de AgNO₃:



y en presencia de NaCl



Kolthoff denomina a lo esquematizado en fig. 1 "silver body of silver chloride" y a lo esquematizado en fig 2 "chloride body of silver chloride" y que podemos traducir siguiendo la sugerencia de Alice Correa (3) como "forma plata del cloruro de plata" y "forma cloruro del cloruro de plata" respectivamente. Tendremos también la "forma equivalente del cloruro de plata" que será

cuando no está en presencia de exceso de ninguno de los dos iones.

Observando el esquema o las notaciones propuestas, vemos que se mantiene la electroneutralidad del precipitado por medio de los iones NO₃⁻ en el primer caso y por medio del Na⁺ en el segundo.

Este tipo de adsorción es denominado por Fajans adsorción por adición y es siguiendo su teoría que trataremos de explicar lo sucedido en la experiencia citada anteriormente.

Al comenzar el agregado de AgNO₃ empieza a precipitar AgCl de color blanco que por hallarse en presencia de exceso de NaCl da lugar a la "forma cloruro" (fig. 1). Continuamos así hasta el punto equivalente y el menor exceso de AgNO₃ da lugar a la

(*) El signo ⁻ corresponde a un signo de más.

"forma plata" que mantiene su electroneutralidad adsorbiendo iones negativos del indicador y apareciendo el color lila ya citado.

Se puede realizar una experiencia similar usando eosina como indicador de adsorción. La eosina tiene una fluorescencia característica en agua, pero en presencia la "forma plata" del AgI se adsorbe comunicando un color rosado al precipitado y disminuyendo la fluorescencia de la solución que sobrenada.

Pero sabiendo que la sal de plata de la eosina tiene un producto de solubilidad muy bajo podría pensarse que la aparición del color rosado en el precipitado fuese debido a la formación de un eosinato de Ag, o sea que estaríamos frente a un caso similar al uso de cromato en el método de Mohr.

Para aclarar este hecho Fajans (4) cita una experiencia concluyente.

Si tomamos dos vasos conteniendo cada uno 1 litro de solución acuosa pura de eosinato de Na aproximadamente 5×10^{-6} mo/lar, observaremos en cada vaso el color transmitido, rojo amarillento, y la fluorescencia característica de los iones eosinato libres. Luego a uno solo de los vasos (mantenemos el 2.º como comparación) agregamos VI gotas de solución de AgNO_3 1.0N. - Si hemos tenido la precaución de trabajar con agua destilada exenta de cloruros no observaremos ninguna diferencia entre los dos vasos.

Teóricamente se preveía este resultado, pues dada la concentración de los iones no se podía alcanzar el producto de solubilidad del eosinato de Plata. Si ahora agregamos 1 gota de solución KBr 1.0N, el color se oscurece, cambia hacia el rojo y disminuye la fluorescencia. Hemos alcanzado el producto de solubilidad del AgBr y se forma un precipitado de esta sal que, dada la gran dilución, permanece al estado coloidal. Como este AgBr se halla en presencia del AgNO_3 en exceso, da lugar a la "forma plata" del AgBr que mantiene su electroneutralidad adsorbiendo iones eosinato y produce ese viraje de color al mismo

tiempo que por disminuir la concentración eosinato en la solución, disminuye la fluorescencia.

Si continuamos el agregado de otras gotas de solución de KBr se oscurecerá aún más el color para empezar a aclararse cuando se han incorporado IV o V gotas. La explicación está en que, el fenómeno ya visto se intensifica al principio pues al formarse nuevas cantidades de AgBr aumenta la superficie adsorbente, y aumenta lógicamente la adsorción, pero, cuando nos acercamos al punto equivalente, con la disminución del Ag adsorbida, disminuye también el eosinato volviendo a la solución.

Al agregar 1 gota más y alcanzar el punto equivalente no existe ya la "forma plata" y por lo tanto el color vuelve a ser el rojo amarillento inicial. Agregando alternativamente AgNO_3 y KBr se repite este formador.

De todo lo expuesto surge claramente la diferencia fundamental entre este tipo de indicadores y el uso del K_2CrO_4 en el procedimiento de Mohr.

El procedimiento de Fajans involucra un fenómeno de superficie en tanto que el de Mohr es simplemente un fenómeno de precipitación conjunta dando lugar a un precipitado coloreado, el Ag_2CrO_4 .

ISOTERMAS DE ADSORCION

Vamos a entrar en el estudio de las diversas fases que comprende el fenómeno de la adsorción, empezando por las llamadas Isotermas de Adsorción.

Es de suma importancia determinar las relaciones que existen entre la concentración del indicador y la cantidad de éste que se adsorbe por unidad de adsorbente, con el objeto de determinar la concentración óptima de indicador al efectuar las valoraciones.

Experimentalmente se ha encontrado que estas isotermas son semejantes a la que reproducimos (5) en la fig. 3, en que se toman

en abscisas la concentración de equilibrio (C) del colorante y en ordenadas los valores x/m o sea la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente. Como vemos, a concentraciones pequeñas del indicador su adsorción crece en forma proporcional con dicha concentración. Luego, a grandes incrementos en la concentración del colorante hay pequeños incrementos en su adsorción, hasta un valor máximo que corresponde a la saturación de la superficie adsorbente.

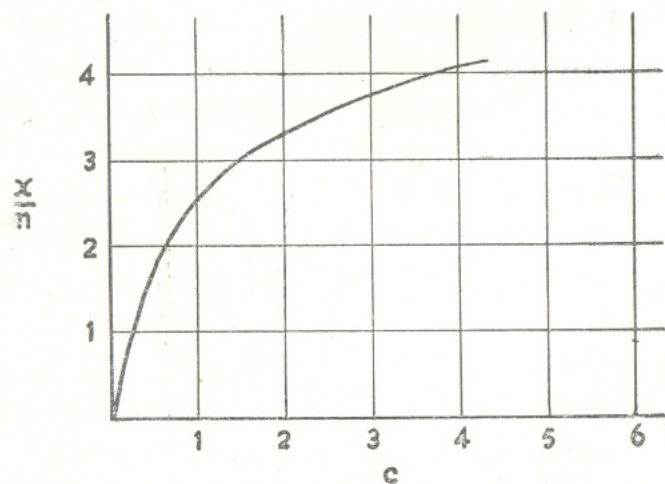


Fig. 3

La fig. 4 nos muestra en forma comparativa las isothermas de adsorción de dos colorantes de constitución química muy similar, la eritrosina y la eosina, obtenidas frente a la forma equivalente del AgI.

Vemos como, a iguales concentraciones de indicador y para una misma cantidad de adsorbente, estos dos colorantes son adsorbidos con diferente intensidad y correspondiendo la mayor a la eritrosina.

ADSORBIBILIDAD

A la intensidad con que es adsorbido un indicador para la unidad de adsorbente la denominaremos "adsorbibilidad" y por lo tanto diremos que la eritrosina tiene mayor adsorbibilidad que la eosina.

Del estudio comparativo de la adsorbibilidad de diversas sustancias, Fajans deduce la siguiente regla:

"La adsorbibilidad de iones análogos aumenta al decrecer la solubilidad de su compuesto con el ión de carga contraria del ad-

sorbente."

Se ha visto que estas isothermas vienen dadas por la ecuación empírica de Freundlich: $x/m = kC^n$

en la cual los valores de k , C , y n , se determinan experimentalmente.

Pero resulta también de suma importancia el conocimiento comparativo de las isothermas de adsorción de varios indicadores a los efectos de su ulterior aplicación.

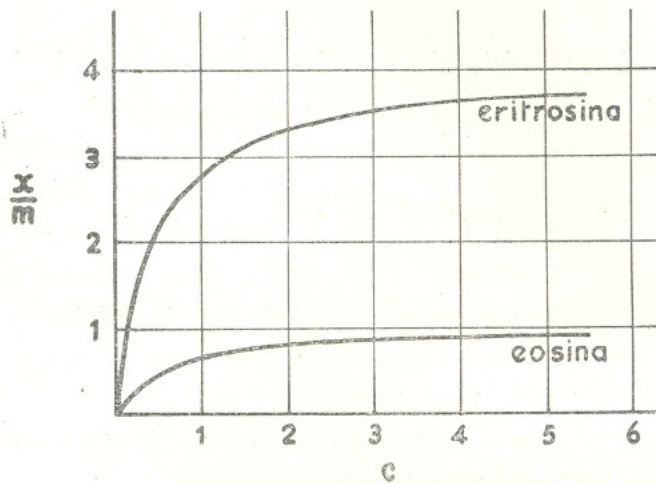


Fig. 4

sorbente."

Fajans considera iones análogos en este sentido a la Fluoresceína, eosina, eritrosina y Cl^- , Br^- , I^- ,

En ambas series la solubilidad decrece de la izquierda a la derecha. Por otra parte experimentalmente se ha demostrado que los iones I^- son mejor adsorbidos que los Cl^- por el AgCl. Se ha encontrado además que el SCN^- tiene una adsorbibilidad intermedia entre la del Br^- y la del I^- .

El conocimiento de la fórmula del compuesto nos hace prever entonces su mayor o menor adsorbibilidad. Sabemos que la eosina tiene cuatro iones Br^- .

La incorporación de esos halógenos al mismo tiempo que aumentan la fuerza ácida del colorante resultante, disminuye la solubilidad de sus sales de plata y por lo tanto de acuerdo a la regla anterior debe aumentar la adsorbibilidad, en ese orden.

No hemos visto ningún trabajo que haya publicado en forma comparativa las isothermas de adsorción de la fluoresceína y la

dic'orofluoresceína, pero resulta previsible que debe haber entre estos dos compuestos la misma relación que entre la eosina y la eritrosina y que la introducción del Cl en la molécula al mismo tiempo que aumenta la acidez del compuesto resultante, disminuye la solubilidad de su sal de plata y por lo tanto su adsorbibilidad será mayor tal como lo previó Kolthoff.

Es también previsible que esta adsorbibilidad sea menor que la de la eosina.

INFLUENCIA DE LOS ELECTROLITOS FUERTES

La adsorbibilidad puede ser influenciada por el aumento creciente de electrolitos fuertes, tales como el K_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$, etc. Ketterl, colaborador de Fajans, ha comprobado primero una disminución de la adsorbibilidad de la eritrosina, para luego aumentar cuando sigue aumentando la concentración de carbonato. Sobre este hecho volveremos luego cuando estudiemos la valoración argentimétrica de I^- en presencia de Cl^- .

INFLUENCIA DEL EXCESO DE ION PRECIPITANTE CON CARGA CONTRARIA AL INDICADOR

Cuando el ión precipitante tiene carga contraria al indicador se ha observado que, una vez alcanzado el punto equivalente, un exceso del ión citado produce un aumento en la cantidad de colorante adsorbido.

Este hecho ha sido estudiado perfectamente haciendo uso del cromotropo F4B como indicador y precipitando KI con $AgNO_3$. Se ha encontrado que frente a excesos moderados pero crecientes de Ag^+ aumenta la cantidad de indicador adsorbido por gramo de adsorbente y alcanzando valores mayores al correspondiente a la saturación de la forma equivalente del AgI .

Se explica este hecho, recordando que una vez alcanzado el punto equivalente los

excesos de Ag^+ serán adsorbidos por el precipitado aumentando por lo tanto la necesidad de atraer más iones del colorante indicador para mantener la electroneutralidad.

SUPERFICIE ADSORBENTE

Como veremos más adelante, al estudiar las condiciones que debe reunir un buen indicador de adsorción, la concentración de éste no puede fijarse arbitrariamente puesto que si aumenta constantemente llegará un momento en que habiendo alcanzado el valor correspondiente a la saturación de la superficie adsorbente no podemos apreciar con claridad el momento en que el colorante deja la solución para fijarse sobre el precipitado porque gran cantidad de él continuará disuelto. De aquí que, si podemos hacer que el porcentaje adsorbido aumente resultará más visible el fenómeno perseguido.

Ahora bien, dado que el fenómeno de la adsorción es un fenómeno de superficie, está en nuestras manos hacer que, aumentando ésta aumente el porcentaje de indicador que se adsorbe. Es evidente que para una misma concentración inicial de indicador, se adsorberá mayor porcentaje cuanto mayor superficie adsorbente se le presente. Esto lo conseguiremos haciendo que la mayor parte del compuesto insoluble formado permanezca al estado coloidal o por lo menos en suspensión; en una palabra, debemos evitar la floculación del compuesto. Con este objeto Fajans, Wolff y colaboradores aconsejan el uso de coloides protectores.

Kolthoff ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ sin embargo, a pesar de proponer el uso de dextrina con este fin, en las técnicas que recomienda no usa coloides protector alguno y termina la dosificación de los haluros con $AgNO_3$ con el precipitado perfectamente floculado. Ofrece a la adsorción una superficie menor pero se encuentra obligado a disminuir la cantidad inicial de indicador.

NATURALEZA DEL CAMBIO DE COLOR

Fajans y Hasel (1) relacionan el cambio de color con el fenómeno de la alteración de las propiedades ópticas (tales como la refracción, absorción y efecto Raman) cuando los iones del colorante entran en los campos de fuerza de iones con cargas contrarias. Al ser adsorbido el indicador, se produce una verdadera deformación de su sistema electrónico que trae aparejado el cambio de color. Quiere decir que existe conveniencia en usar sistemas fácilmente deformables, tanto adsorbente como adsorbido.

INTERCAMBIO DE ADSORCION O ADSORCION POR TRUEQUE — TEORIA DE KOLTHOFF

Hasta ahora hemos estudiado el comportamiento de los indicadores de adsorción de acuerdo a la teoría de Fajans, pero Hodakow (8) y otros autores no creen que su explicación del fenómeno sea correcta. Veremos, entonces, el llamado intercambio de adsorción o adsorción por trueque, recordando un hecho muy conocido. Sabemos que una manera de proceder al ablandamiento de las aguas es haciendo uso de las zeolitas. Se explica este hecho admitiendo que iones alcalinos de la zeolita se intercambian con los iones alcalino térreos de las aguas.

La zeolita adsorbe los iones alcalino térreos en una primera etapa pero en seguida los sustituye por sus iones alcalinos. Este tipo de adsorción difiere al estudiado hasta ahora, precisamente en ese trueque.

Igual fenómeno ha sido observado por Kolthoff, Fischer y Rosenblum (9) al estudiar la adsorción del Violeta Lana (4BN) sobre el $PbSO_4$. Sus observaciones pueden resumirse en lo siguiente:

- a) Se observa el mismo valor en la adsorción del colorante, tanto en exceso de ión Pb , como en la forma equivalente del $PbSO_4$.
- b) El indicador da un intercambio de ad-

sorción en la superficie del $PbSO_4$. Los sulfatos de la superficie son reemplazados por una cantidad equivalente de iones del colorante, causando entonces la precipitación de algo de $PbSO_4$ del líquido sobrenadante.

Esto lleva a Kolthoff a interpretar el fenómeno fundamental en la adsorción del indicador como un intercambio entre éstos y los iones de igual signo que se hallen en la superficie de la red iónica del adsorbente.

A nuestro entender, en este caso habría una verdadera competencia entre los iones del colorante indicador y los iones de igual signo del precipitado. En esta competencia, cuando se trata del sistema $PbSO_4$ | Violeta Lana, triunfa el ión sulfato mientras exista en una concentración más grande que la correspondiente a la forma equivalente del $PbSO_4$.

La acción de un exceso de Pb , es simplemente la de reducir la concentración de sulfato, permitiendo que triunfe entonces el indicador, produciéndose su adsorción.

LA ADSORCION DE LA FENOSAFRANINA

Hemos visto ya el comportamiento de los indicadores de adsorción y su viraje, según la teoría de Fajans y la de Kolthoff. Aunque hemos estudiado el fenómeno tomando como ejemplo indicadores ácidos, es fácil deducir que cuando se trata de indicadores básicos el comportamiento será similar pero en sentido inverso, es decir, serán adsorbidos cuando el precipitado se presente en su forma negativa. Para el $AgCl$ será cuando esté en presencia de Cl^- en exceso. El violeta de metilo y cristal violeta propuestos por Hodakow (8), son un ejemplo de indicadores básicos.

Pero existe un indicador de índole básica que no responde a ninguno de los comportamientos ya citados.

La fenosafranina, por ejemplo, es un indicador de carácter básico que es adsorbida por la "forma halógeno" de un halógeno

de plata y vira del rojo al azul cuando, una vez alcanzado el punto equivalente en la valoración con AgNO_3 , se agrega un ligero exceso de éste. Pero este cambio, por cierto muy sensible, no es acompañado por una variación notable en el porcentaje de colorante adsorbido. Para producir un desplazamiento apreciable de la fenosafranina de la superficie adsorbente, se debe incorporar un gran exceso de AgNO_3 .

Se admite entonces que, el cambio de color se produce por la formación de un complejo con el AgNO_3 en exceso.

Resumiendo, hemos descripto tres formas de producirse el viraje de estos indicadores, pero todos tienen de común el hecho de tener por base un fenómeno de adsorción.

Pero antes de seguir adelante, haremos notar la observación que hace Fajans⁽¹⁰⁾ al citar el intercambio de adsorción. Este autor llama la atención sobre la coincidencia de que, cuando se produce este tipo de adsorción, el procedimiento analítico es menos exacto y cita como ejemplos el sistema eritrosina | AgBr y violeta laná | PbSO_4 .

B) Parte Experimental

1.º Consideraciones Generales

Luego de esta somera revisión de los principios en que se basa el procedimiento de dosificación de Fajans, vamos a ver de un punto de vista general las condiciones que deben reunir los indicadores en estudio para su aplicación práctica.

De un modo general sabemos que un buen indicador debe reunir por lo menos las dos condiciones siguientes:

- a) Dar un viraje neto
- b) que este viraje se produzca cuando se alcanza el punto equivalente.

Veamos lo primero.

a) Viraje neto.

— Para que este viraje sea neto es conveniente que los colores de la forma di-

suelta y la adsorbida sean bien distintos ó sea que correspondan a colores del espectro, separados convenientemente.

— Otro factor a tener en cuenta es la concentración del indicador en la solución a valorar. Corrientemente no puede fijarse en forma arbitraria y menos aún en este tipo de valoraciones.

De lo expuesto anteriormente, al estudiar isotermas de adsorción, se deduce que debe haber una concentración óptima de indicador para la cual ésta nos proporcione un color bien apreciable mientras está disuelto y que al producirse la adsorción lo haga en un porcentaje grande. Esta concentración lógicamente debe estar alejada de la concentración de saturación. De esta manera en el momento de producirse la adsorción, el indicador deja en forma casi total la solución. En muchos casos la solución queda casi incolora permitiendo ver con toda nitidez la nueva coloración de la faz adsorbida.

— Dado que todo lo que tienda a aumentar el porcentaje de indicador adsorbido, mejora la nitidez del viraje, vamos a aumentar la superficie de adsorción.

Con este objeto hemos probado varios coloides protectores, habiendo sólo, obtenido buen resultado con los siguientes:

Solución de dextrina al 2 %. Debe ser un producto excento de cloruros. Se usan 5 ml. para 25 ml. de solución de haluros 0.1 N. Esta solución fué propuesta por Kolthoff⁽¹¹⁾, aunque este autor no hace uso corriente de ella, como ya vimos.

Willard y Furman⁽¹²⁾ hacen notar que usando dextrina observan con mayor facilidad el viraje del indicador.

En nuestro laboratorio, hemos obtenido buen resultado haciendo uso de este coloi-de protector pero a los efectos de su conservación hemos agregado a sus soluciones un cristal de timol.

La obtención de dextrina excenta de cloruros es, en nuestro medio, un poco difícil de obtener y por esta razón hemos probado

2.º INDICADORES Y TÉCNICAS

otros coloides protectores que reúnan esta condición. De ellas nos permitimos recomendar soluciones de glicero-almidón.

Propuesto por W. E. Thrun ⁽¹³⁾ como coloide protector para la laca berilica de la curcumina, nos dió buen resultado como coloide protector de los halogenuros de plata.

Preparamos el glicero-almidón siguiendo las indicaciones de la U.S.P. ⁽¹⁴⁾. Esta preparación presenta ventajas sobre la indicada en el Codex Francés de 1937. Con este producto hacemos soluciones al 10 % en agua con ayuda de calor y descantando si queda algún residuo. Usamos 5 ml. para 50 ml. de solución de halogenuro 0.02 N.

CONCENTRACION DEL INDICADOR

Tratando de fijar la concentración óptima de indicador se han realizado experiencias en que manteniendo una determinada cantidad de adsorbente se varía la concentración de indicador. Según Fajans esta concentración viene dada en forma bastante aproximada por la relación:

$$\frac{\text{Mol. de Ind.}}{\text{Mol. de Haluro}} = 10^{-3}$$

b) Viraje en el punto equivalente.

Esta segunda condición es decisiva, puesto que, de no cumplirse nos obliga a desear el indicador aunque éste cumpla lo establecido en a).

Un ejemplo es la eritrosina o la eosina, que teniendo una gran adsorbibilidad frente al AgCl son adsorbidos antes de alcanzar el punto equivalente en la valoración argentimétrica de los cloruros.

Vamos entonces a exigir que estos indicadores nos permitan efectuar una valoración con una aproximación del 0.1 %. Quiere decir que un exceso de 0.1 % de cualquiera de los iones que precipitan, produzca el viraje neto a que nos hemos referido en a).

Grupo de la Fluoresceína

Fluoresceína. — Se usa en soluciones al 0.2 % en agua si tenemos la sal sódica o en alcohol si se trata del ácido. En solución, tiene color amarillo verdoso con la fluorescencia característica. Cuando es adsorbida presenta color rosado. Fajans y Wolff agregan 1.5 a 6 gotas por milimol de haluro, en cambio Kolthoff solo agrega 1 o 2 gotas pero, como ya hemos dicho, termina la valoración en el halogenuro floculado.

Este indicador se aplica a la valoración argentimétrica de Cl⁻, Br⁻, I⁻ y SCN⁻, hasta en soluciones 0.05 N. La concentración óptima de halogenuro es 0.02 N. Kolthoff y H. van Berk ⁽¹⁵⁾ han realizado dosificaciones comparativas siguiendo el procedimiento de Charpentier, Volhard, Mohr y usando este indicador. Los resultados han sido buenos, presentando la fluoresceína una ventaja sobre el método de Mohr. Esta es la de permitir la dosificación directa de I⁻ y SCN⁻.

El uso de la fluoresceína tiene el inconveniente, al igual que el Mohr, de exigir un medio neutro. Dado que el indicador es un ácido muy débil, en medio ácido se presenta en su forma no disociada. Haciéndose muy pequeña la concentración de los iones fluoresceinógenos, que son los que deben ser adsorbidos, no podremos observar el viraje conocido.

Con el objeto de obtener un medio adecuado puede hacerse uso del CaCO₃.

TECNICA PARA LA VALORACION ARGENTIMETRICA DE Cl⁻, Br⁻, I⁻ y SCN⁻

15 ml. de solución 0.1 N de halogenuro, diluimos con agua destilada. Agregamos 5 ml. de solución acuosa de glicero-almidón o 3 ml. de solución de dextrina al 2 %.

Efectuamos la valoración con solución 0.1 N de AgNO₃. Al acercarnos al punto equivalente aparece una coloración rosada

en el lugar en que cae la gota de solución valorada. Se continúa la valoración con cuidado agitando fuertemente hasta observar un viraje al rosado en todo el sistema aparentemente homogéneo.

La extrema sensibilidad a la luz del compuesto de adsorción resultante no nos permite mantener muestras de comparación.

Dicloro (R) fluoresceína. — Fué propuesta por Kolthoff, Lauer y Sunde (¹⁶). Dichos autores buscaron que mediante la introducción de cloro en la molécula de la fluoresceína, el nuevo compuesto resultante tuviera un carácter ácido mayor y mayor adsorbibilidad. El aumento de la constante de disociación permitirá su uso en soluciones debilmente ácidas. Por otra parte se vió cualitativamente que el aumento en su adsorbibilidad no era tan grande como para hacerse desfavorable en la valoración argentimétrica de cloruros.

El indicador se usa al 0.1 % en agua si se trata de su sal sódica y en alcohol a 70° si es el ácido. Para las soluciones de haluros aproximadamente 0.02 N se usan 2 gotas de indicador cada 10 ml. y para soluciones más diluídas de 2 a 4 gotas cada 50 ml. En el primer caso se observa un viraje del amarillo verdoso al rojo oscuro. Cuando nos acercamos al punto equivalente el precipitado flocula y debemos proceder en adelante cuidadosamente.

En el 2.º caso el viraje es del amarillo verdoso al rojo naranja.

En soluciones que tengan de 15 a 20 mg. de cloruros por litro, los autores citados han podido dosificarlos con una aproximación del 2 %. Por consiguiente resulta un método superior al Mohr que a estas diluciones tiene un error apreciable.

Es de esperar que el indicador pueda usarse en la dosificación de Cloruros en agua corriente. Las sales de Ca y Mg interfieren muy poco y solo se obtiene un error del 2 % en soluciones 0.002 N de cloruros.

Algunos coloides hidrófilos, tales como la gelatina, hacen mucho menos neto el punto

equivalente que, además, aparece retardado.

En las aguas pueden encontrarse sustancias de este tipo y le dan por lo tanto un comportamiento especial al indicador.

La dicloro (R) fluoresceína permite la dosificación de cloruros hidrolizables con buen resultado en soluciones 0.02 N. Son ejemplos los cloruros de Cu, Zn, Mn, Ni, Ca, Ba y Mg.

Para finalizar haremos notar que este producto fué obtenido condensando monoclororesorcinol con anhídrido ftálico. El intento de clorar directamente la fluoresceína falla.

Por otra parte, aunque pueden dosificarse otros halógenos usando este indicador, si se debe trabajar con soluciones hasta 0.005 y a un pH aproximado a 7 se prefieren otros indicadores.

Eosina (tetrabromofluoresceína). — Conjuntamente con la fluoresceína fué propuesta por Fajans y Hassel (¹) en su primera comunicación sobre este tipo de indicadores.

La incorporación de cuatro átomos de Bromo en la molécula de la fluoresceína, confiere al nuevo producto un carácter ácido más pronunciado y una mayor adsorbibilidad que los dos indicadores ya citados.

La mayor constante de disociación permitirá efectuar las dosificaciones argentimétricas con un $\text{PH}=2$, lo que representa una ventaja sobre los anteriores, pero el aumento de la adsorbibilidad llega a un valor tal que, la valoración de los cloruros con este indicador, es errónea.

Esto se debe a que el indicador es adsorbido, por el AgCl formado, en las primeras incorporaciones de solución valorada, y lo hace con preferencia a los iones cloruro que aun quedan en la solución.

Sobre este hecho volveremos más adelante, al estudiar la dosificación de I^- en presencia de Cl^- .

Puede usarse con buen resultado en la dosificación de Br^- , I^- y SCN^- .

Con soluciones más diluídas que 0.01 el punto final deja de hacerse nítido y a ma-

yores diluciones hemos tenido errores apreciables.

La eosina se usa en soluciones al 0.5 % en alcohol a 70° o en agua si tenemos la sal sódica.

Como el uso de los coloides protectores que ya hemos citado no mejora la nitidez del punto final, adoptamos al fin la siguiente técnica:

TECNICA PARA VALORAR ARGENTIMÉTRICAMENTE Br, I, SCN.

15 ml. de la solución de halogenuro 0.1 N se diluye con 50 ml. de agua destilada. Se agrega 1 ml. de ácido acético conc. (16-17 M.), 3 o 4 gotas de la solución de indicador y valoramos con solución 0.1 N de AgNO_3 agitando fuertemente. Alrededor de un 0.5 % a 1 % antes del punto equivalente el halogenuro de Ag formado flocula. Se continúa agitando con fuerza hasta que de repente el precipitado se colorea en rojo intenso. Esto coincide generalmente con el "punto claro".

OTROS INDICADORES

Azul de Bromofenol. — Es un colorante ácido ($\text{pK} = 3.98$) que presenta en su forma no disociada color amarillo y disociado azul violeta.

Propuesto por Kolthoff (17) para la dosificación argentimétrica de los halogenuros, es uno de los indicadores que nos ha proporcionado resultados más satisfactorios. El uso de este indicador permite realizar dosificaciones en soluciones con un pH 2 y presenta un viraje sumamente nítido.

Se prefiere la acidez acética y en estas condiciones al realizar la valoración argentimétrica vira de un color crema a un color lila o verde algo azulado cuando se alcanza el punto equivalente. El color de la faz adsorbida depende de la adsorbente puesto que si ésta es $\text{AgCl}|\text{Ag}^+$ es lila y si

se trata de $\text{AgI}|\text{Ag}^+$ es verde.

Es particularmente recomendado para la dosificación argentimétrica de cloruros de alcaloides en soluciones diluidas.

Las dosificaciones en medio acético pueden realizarse o no con la adición de dextrina.

Como hemos encontrado ventaja en la observación del viraje cuando se usan coloides protectores (ver Superficie Absorbente) adoptamos el uso de solución de dextrina o de gliceroalmidón.

Hemos realizado dosificaciones de Cl^- y I^- hidrolizables, tales como las sales de metales pesados Al, Zn etc., en forma comparativa con el método de Charpentier Volhard obteniendo resultados totalmente concordantes.

Por la nitidez del viraje, la exactitud de los resultados obtenidos y la facilidad de obtener este producto al estado de pureza lo hemos adoptado especialmente en la dosificación de I^- o mezclas de Cl^- y I^- .

Kolthoff y Larson (17), posteriormente propusieron el uso de este indicador en las dosificaciones con HgNO_3 , obteniendo buen resultado dosificando Cl^- y Br^- en concentraciones mayores a 0.04N y 0.01N respectivamente. En estas dosificaciones aparece la interferencia del Cu, Zn, y Cd.

El viraje es también de un color crema a un color lila.

Los autores citados estiman que el cambio de color en el punto final, probablemente no se debe a una adsorción por adición sino a adsorción por trueque entre los iones halógenos primariamente adsorbidos y los iones bromofenol.

Cabe hacer notar, entonces, las observaciones que formula A. Correia (4) en el sentido de que antes del punto equivalente el precipitado se va coloreando, lo que trae aparejado una dificultad para observar el viraje. Propone agregar al indicador cuando vemos que el lugar en que cae la gota de solución HgNO_3 solo vemos un ligero enturbiamiento. Por lo tanto debemos termi-

nar la valoración con el precipitado ya floculado.

Nosotros observamos estos mismos hechos y aunque adoptamos el mismo criterio para tratar de mejorar los resultados, no hemos encontrado ventaja en realizar estas dosificaciones, salvo en el caso inverso o sea la dosificación de soluciones mercuriosas con soluciones de halógenuros valoradas.

TECNICA PARA LA VALORACION ARGENTIMETRICA DE Cl⁻, Br⁻ y I⁻

Usamos azul de bromofenol sódico al 0.1 % en agua y adoptamos la siguiente técnica:

15 ml. de solución 0.1 N de halogenuro, agrego 0.5 ml. de ácido acético conc. (16.17 M), diluir con 50 ml. de agua destilada y 3 o 4 gotas de indicador. Agregar 5 ml. de solución al 10 % de gliceroalmidón o 3 ml. de solución al 2 % de dextrina.

Proceder a la valoración con solución de AgNO₃ 0.1 N agitando fuertemente hasta viraje al lila o verde según sea el halógeno precipitado.

Al acercarnos al punto final, en el lugar en que cae la gota se produce esta coloración lila o verde que desaparece por agitación.

RESUMEN

Encontrando que el método de dosificación de Fajans ofrece, en algunos casos, apreciables ventajas sobre los clásicos de Mohr y Charpentier — Volhard en las valoraciones argentimétricas, ofrecemos los resultados obtenidos en nuestro laboratorio y las técnicas adoptadas.

Proponemos también el uso del gliceroalmidón como coloide protector de los halogenuros de plata.

Aprovechando la amplia bibliografía que da Fajans (4), hemos consultado muchos de los trabajos originales o en su defecto el Chemical Abstracts. Citamos la biblioteca en que se encuentran con el objeto de facilitar su lectura.

BIBLIOGRAFIA

- 1) K. Fajans y O. Hassel. Chem. Abst. **18**, 641 (1924) Bib. Fac.
- 2) W. M. Clark. "The determination of Hydrogen ions" pag. 94 3.^a Edición. The Wilkins Co. 1928. Bib: Inst.
- 3) A. Correia. Rev. da Soc. Bras. de Quim. **XV**, 103 (1946) Bib. part.
- 4) K. Fajans. Parte VII de "Newer Methods of Volumetric Analysis". Trad. de Oesper. D. Van Nostrand Company. 1938. Bib part.
- 5) M. R. de Menofra. Anl. Asoc. de Quim. y Farm. (Uruguay) **XLV**, 28 (1942) Bib. part.
- 6) I. M. Kolthoff. Trad. de Furman. "Volumetric Analysis" Vol. II pag. 215. John Wiley and Sons, Inc. 1929. Bib. Inst.
- 7) Kolthoff y Sandel. "Quantitative Inorganic Analysis" pag. 452. The Mac Millan Co. 1938. Bib. Inst.
- 8) J. Hodakow. Chem. Abst. **21**, 2625 (1927).
- 9) Kolthoff, Fisher y Rosenblum. J. Am. Chem. Soc. **56**, 832 (1934) Bib. Inst.
- 10) K. Fajans. Parte VII (Obra citada en (5) pág. 218. Bib. Fac.
- 11) I. M. Kolthoff. Chem. Abst. **21**, 2628 (1927). Bib. Inst.
- 12) Willard y Furman. "Elementary Quantitative Analysis" pág. 183 3.^a edición. 7.^a Reimp. D. Van Nostrand Co. 1944. Bib. Inst.
- 13) W. E. Thrun. Ind. and Ing. Chem. (Anal. Ed.) **2**, 8 (1930) Bib. Fac.
- 14) U. S. P. trad. oficial al español **XII**, pág. 229. Bib. Fac.
- 15) Kolthoff y van Berk. Chem. Abst. **21**, 1776 (1927) Bib. Inst.
- 16) Kolthoff, Lauer y Sunde. J. Am. Chem. Soc. **51**, 3272 (1929) Bib. Inst.
- 17) Kolthoff y Larson, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1881 (1929) Bib. Inst.