

IX. Influencia de la temperatura sobre el corrimiento de la zona de viraje de los indicadores coloreados

Por el Dr. DOMINGO GIRIBALDO

DIRECTOR DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA Y
PROFESOR DE ELECTROQUÍMICA DE LA MISMA FACULTAD

N. Schoorl (1), citado por Kolthoff (2), comprobó que bajo la acción del calor, la zona de viraje de los indicadores se corre hacia una región contraria a aquella en que se halla, esto es, los indicadores que tienen su zona de viraje en la región ácida se corren hacia la región alcalina, y, al contrario, los que viran en un medio alcalino corren su zona de viraje hacia la región ácida.

Para explicar el mecanismo de este fenómeno, Kolthoff (2), en un trabajo muy minucioso que realizó sobre este punto, toma en cuenta el aumento que sufre la constante de ionización del agua con la elevación de la temperatura, y la repercusión que tiene el aumento del valor de K_w , según sea la reacción del medio, sobre la concentración de los iones hidrógeno e hidróxilo y sobre la zona de viraje de los indicadores, según se comporten éstos como ácidos o como bases. En esta interpretación, admite que la variación de la temperatura no tiene, por lo general, influencia alguna sobre el valor de la constante de los indicadores, ni sobre la relación entre la forma alcalina y la forma ácida necesaria para obtener con cada indicador, un matiz dado dentro de su respectiva zona de viraje. En este supuesto, agrega Kolthoff, una elevación de la temperatura sólo debe repercutir sobre la concentración del ión hidróxilo en los medios ácidos, y sobre la concentración del ión hidrógeno en los medios alcalinos. De donde resulta que en la región ácida el calor sólo puede influir sobre los indicadores que se comportan como bases, y que en la región alcalina sólo puede influir sobre los indicadores que se comportan como ácidos. Al variar la temperatura, los indicadores que se comportan co-

(1) Chem. Weekblad, 3, 719, 771 y 807 (1906).

(2) Rec. trav. chim. 40, 775 (1921) y Säure - Basen - Indikatoren, Vierte Auflage, Berlin, J. Springer, 1932.

mo ácidos no deben cambiar, por lo tanto, de sensibilidad respecto del ión hidrógeno, y los que se comportan como bases no deben cambiar de sensibilidad respecto del ión hidróxilo.

Las conclusiones a que arriba Kolthoff en su trabajo, se pueden resumir como sigue:

1. La zona de viraje de la mayor parte de los indicadores se corre apreciablemente bajo la influencia del calor.

2. Un aumento de temperatura hace crecer ligeramente, por lo general, la sensibilidad respecto del ión hidrógeno de los indicadores que se comportan como ácidos, y hace disminuir, respecto del mismo ión, la sensibilidad de los indicadores que se comportan como bases.

3. La sensibilidad respecto del ión hidróxilo de los indicadores que se comportan como bases, no cambia sensiblemente con la variación de la temperatura.

La tabla I contiene los resultados obtenidos por Kolthoff en la determinación del corrimiento de la zona de viraje entre 18° y 100° de algunos indicadores.

TABLA I

Corrimiento de la zona de viraje de los indicadores bajo la influencia del calor, según Kolthoff (1.c.)

$$pK_w 18^\circ = 14.2 \text{ y } pK_w 100^\circ = 12.2$$

INDICADORES	18°		100°	
	pH	pOH	pH	pOH
Violeta de metilo.....	0.1 — 3.2	14.1 — 11.0	0.5 — 1.7	11.7 — 10.5
Azul de timol....	1.2 — 2.8	13.0 — 11.4	1.2 — 2.6	11.0 — 9.6
Tropeolina 00.....	1.3 — 3.3	12.9 — 10.9	0.8 — 2.2	11.2 — 10.0
Amarillo de dimetilo ...	2.9 — 4.0	11.3 — 10.2	2.3 — 3.5	9.9 — 8.7
Metilorange.....	3.1 — 4.4	11.1 — 9.8	2.5 — 3.7	9.7 — 8.5
Rojo de metilo.....	4.2 — 6.3	10.0 — 7.9	0.9 — 6.0	8.2 — 6.2
p- Nitrofenol.....	5.0 — 7.0	9.2 — 7.2	5.9 — 6.5	7.2 — 5.7
Rojo de fenol.....	6.8 — 8.4	7.4 — 5.8	7.3 — 8.3	4.9 — 3.9
Rojo de cresol.....	7.2 — 8.8	7.0 — 5.4	7.6 — 8.8	4.6 — 3.4
Fenoltaleína.....	8.3 — 10.0	5.9 — 4.2	8.1 — 9.0	4.1 — 3.2
Azul de timol....	8.0 — 9.6	6.2 — 4.6	8.2 — 9.2	4.0 — 3.0
Timoltaleína.....	9.3 — 10.5	4.9 — 3.7	8.7 — 9.5	3.5 — 2.7
Nitramina.....	11.0 — 12.5	3.2 — 1.7	9.0 — 10.5	3.2 — 1.7

Por los datos de esta tabla se ve que si se aprecia la reacción de la disolución por la concentración del ión hidrógeno, la mayor parte de los indicadores corren su zona de viraje hacia una región de mayor acidez al pasar de la temperatura ordinaria a la temperatura de la ebullición, y que, por el contrario, si se aprecia la reacción por la concentración del ión hidróxilo, todos los indicadores, excepto la nitramina, corren su zona de viraje hacia una región de mayor alcalinidad bajo la influencia de dicha elevación de temperatura.

Este resultado contradictorio se debe a que, en realidad, ni los valores de pH ni los de pOH tomados aisladamente, pueden servir para comparar la verdadera reacción de una misma disolución a distintas temperaturas. Al mismo Kolthoff, no obstante su sabio dominio de la materia, le resulta difícil explicar en determinados casos con el sólo auxilio de los valores de pH o de pOH, ciertas anomalías observadas en el comportamiento de algunos indicadores.

Tenemos aquí un nuevo y excelente ejemplo que confirma lo afirmado por nosotros al sostener que el pH, muy conveniente para expresar en forma práctica y abreviada la concentración del ión hidrógeno aisladamente, no sirve por sí solo para dar en todos los casos una idea precisa de la verdadera reacción de las disoluciones acuosas.

Para poder seguir las variaciones de la reacción de una misma disolución a distintas temperaturas, es necesario tener en cuenta, además de los valores del pH, la variación que sufre la constante de ionización del agua o, si no, las variaciones que sufre el valor de la relación, R , entre la concentración del ión hidrógeno y la del ión hidróxilo, cuyo empleo hemos propuesto nosotros hace algunos años (3).

La teoría de los indicadores de W. Ostwald exige que si se admite la invariabilidad de la constante de los indicadores y la de la relación entre las formas alcalina y ácida necesaria para producir un matiz dado, cualquiera que sea la temperatura, la zona de viraje de los indicadores que se comportan como ácidos, se halle siempre a todas las temperaturas entre los mismos valores de pH, y que, del mismo modo, la de los indicadores que se comportan como bases se halle siempre entre los mismos valores de pOH. En estas condiciones, lo único que se modi-

(3) Giribaldo (D.) *Biochem. Z.*, **163**, 8 (1925).

fica al variar la temperatura, es la reacción correspondiente a esos valores de pH y de pOH, a causa de la variación que sufre la ionización del agua bajo el influjo del calor.

Introduciendo la expresión en pR de la reacción en el estudio de los indicadores, se puede prever con toda sencillez la influencia del calor sobre el corrimiento de sus respectivas zonas de viraje y explicar satisfactoriamente las anomalías que a este respecto presentan ciertos indicadores.

De acuerdo con la teoría de Ostwald, se tiene para el equilibrio de disociación de los indicadores, según se comporten como ácidos o como bases:



Llamando K_i la constante del indicador y poniendo en el numerador, cualquiera que sea el comportamiento del indicador, la forma alcalina, a fin de que la fórmula exprese siempre la relación entre dicha forma y la ácida, se tiene, según las (1) y (2):

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{Ind OH}]} = \frac{K_{ia}}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

Y

$$\frac{[\text{Ind OH}]}{[\text{Ind}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{[K_{ib}]} \quad (4)$$

Y dado que se tiene:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w R} \quad \text{y} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{R}}$$

resulta, reemplazando en las (3) y (4):

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{Ind H}]} = \frac{K_{\text{Ia}}}{\sqrt{K_w}} \cdot \frac{1}{\sqrt{R}} \quad (5)$$

y

$$\frac{[\text{Ind OH}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{\sqrt{K_w}}{K_{\text{Ib}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{R}} \quad (6)$$

De las que se saca, expresando la reacción en

$$pR = \log R,$$

$$pR = -2 \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{Ind H}]} - 2 pK_{\text{Ia}} + pK_w \quad (7)$$

y

$$pR = -2 \log \frac{[\text{Ind OH}]}{[\text{Ind}^-]} + 2 pK_{\text{Ib}} - pK_w \quad (8)$$

Como se sabe, las zonas de viraje de los indicadores están limitadas en sus extremos por el valor de la relación entre la forma alcalina y la forma ácida con que se inicia visiblemente el viraje, y el de la misma relación correspondiente al final del viraje apreciable a la vista. Se puede admitir que, en general, el viraje se inicia con la transformación de la décima parte del indicador presente, y que se termina cuando la cantidad transformada es diez veces mayor que la que resta por transformar.

Suponiendo que el calor no modifica la relación necesaria para la producción de un matiz dado dentro de la zona de viraje de cada indicador, o, en otras palabras, suponiendo que los distintos matices del viraje de un indicador dado corresponden siempre a las mismas relaciones entre la forma alcalina y la forma ácida, cualquiera que sea la temperatura, vamos a derivar las expresiones que sirven para calcular, en función de la constante de ionización del agua y de la de los indicadores, el corrimiento que debe sufrir la zona de viraje de cada indicador bajo la influencia del calor.

Según la (7), se tiene para la iniciación y para el final del viraje a las temperaturas t_1 y t_2 de los indicadores que se comportan como ácidos:

$$pR_{it_1} = -2 \log 0.1 - 2 pK_{iat_1} + pK_{wt_1} \quad (9)$$

$$pR_{ft_1} = -2 \log 10 - 2 pK_{iat_1} + pK_{wt_1} \quad (10)$$

$$pR_{it_2} = -2 \log 0.1 - 2 pK_{iat_2} + pK_{wt_2} \quad (11)$$

$$pR_{ft_2} = -2 \log 10 - 2 pK_{iat_2} + pK_{wt_2} \quad (12)$$

De estas expresiones se saca para el corrimiento de la zona de viraje al pasar de la temperatura t_1 a la t_2 :

$$pR_{it_2} - pR_{it_1} = (pK_{wt_2} - pK_{wt_1}) + 2(pK_{iat_1} - pK_{iat_2}) \quad (13)$$

Procediendo en la misma forma, se saca para el corrimiento del color de los indicadores que se comportan como bases:

$$pR_{it_2} - pR_{it_1} = (pK_{wt_1} - pK_{wt_2}) + 2(pK_{ibt_2} - pK_{ibt_1}) \quad (14)$$

Si se supone que la constante del indicador no sufre cambio alguno al variar la temperatura, las expresiones (13) y (14) se reducen a las dos más sencillas siguientes:

Para los indicadores que funcionan como ácidos:

$$pR_{it_2} - pR_{it_1} = pK_{wt_2} - pK_{wt_1} \quad (15)$$

Y para los indicadores que funcionan como bases:

$$pR_{it_2} - pR_{it_1} = pK_{wt_1} - pK_{wt_2} \quad (16)$$

De estas expresiones, en las que se supone invariable la constante del indicador, resulta:

1. — Que el corrimiento de la zona de viraje provocado por el calor, depende de la diferencia entre los respectivos valores de la constante de ionización del agua a las temperaturas consideradas, y que su amplitud, en unidades de pR, viene dada por la diferencia entre los exponentes de ionización del agua a ambas temperaturas.

2. — Que en los indicadores que se comportan como ácidos, una elevación de la temperatura de 18° a 100° hace correr la zona de viraje dos unidades de pR hacia un lugar de reacción *menos ácida* si dicha zona de viraje se halla en la región ácida, y hacia un lugar de reacción *más alcalina* si la referida zona de viraje se halla en la región alcalina.

3. — Que en los indicadores que se comportan como bases, la misma elevación de temperatura hace correr la zona de viraje también en dos unidades de pR hacia un lugar de reacción *más ácida* si se halla en la región ácida, y hacia un lugar de reacción *menos alcalina* si se halla en la región alcalina.

Resumiendo las dos últimas conclusiones, se puede decir que, en general, una elevación de la temperatura hace correr la zona de viraje hacia valores de pR menores, en valor absoluto, de los indicadores que se comportan como ácidos, y hacia valores de pR mayores, de los indicadores que se comportan como bases.

Si se toman a la vez en cuenta las variaciones que puede sufrir el valor de la constante de los indicadores bajo la influencia del calor, se ve por las fórmulas (13) y (14) que todo aumento de esta constante con la temperatura, tiende a neutralizar el efecto que sobre el corrimiento de la zona de viraje ejerce el aumento de la constante de ionización del agua.

Por lo general, la zona de viraje de los indicadores se corre en el sentido previsto en el supuesto de la invariabilidad de sus respectivas constantes, aun cuando muy pocas veces la amplitud de este corrimiento alcanza el valor teórico, debido a que en realidad dichas constantes no permanecen invariables. Pero en determinados casos la variación de estas constantes puede llegar a ser lo suficientemente grande como para neutralizar el efecto del aumento de la ionización del agua y hasta para invertir el sentido del fenómeno originado por este aumento. Sucede así, por ejemplo, con el amarillo de dimetilo, con el metil-

orange y con otros indicadores que, a pesar de comportarse como bases, corren su zona de viraje bajo la influencia del calor, hacia una región menos ácida o más alcalina, contrariamente a lo que debía suceder si sus respectivas constantes permaneciesen invariables.

Según A. Richter (4), citado por Kolthoff (l.c.), la constante del amarillo de dimetilo varía con la temperatura en la forma siguiente:

Temp.	20°	40°	60°	75°
pK_{Ib}	10.91	10.47	10.15	9.92

De estos datos se saca por extrapolación para el valor de la constante a 100°: $pK_I = 9.54$, valor que concuerda con el que resulta de la relación $K_{170°} / K_{118°} = 15$ hallada por Kolthoff.

Adoptando para la constante del agua los valores $pK_{w, 18°} = 14.2$ y $pK_{w, 100°} = 12.2$, se saca para el corrimiento de la zona de viraje de este indicador al cambiar la temperatura de 18° a 100°, aplicando nuestra expresión (14):

$$pR_{i, 100°} - pR_{i, 18°} = (14.2 - 12.2) + 2(9.54 - 10.91) = -0.74$$

Como se ve, la iniciación de la zona de viraje de este indicador se halla en una región más ácida a la temperatura de 18° que a la de 100°, lo que quiere decir que el calor traslada su zona de viraje hacia una región menos ácida, contrariamente a lo que debía suceder, dado que este indicador se comporta como base.

Lo mismo pasa con el metilorange, indicador que también se comporta como base. Según resulta de las experiencias de Kolthoff, la relación entre los valores de la constante de este indicador correspondientes a las temperaturas de 70° y 18° es: $K_{170°} / K_{118°} = 14$. Siendo su constante a la temperatura ordinaria $pK_I = 10.7$, se saca por extrapolación para el valor de la misma a 100°: $pK_{I, 100°} = 9.37$. Adoptando los valores referidos para la constante

(4) Z. f. anal. Chem. 65, 224 (1925).

del agua a las temperaturas de 18° y 100°, resulta para el corrimiento de la zona de viraje del metilorange entre las temperaturas de 18° y 100°:

$$pR_{100^{\circ}} - pR_{18^{\circ}} = (14.2 - 12.2) + 2 (9.37 - 10.7) = - 0.66$$

Debido a la variación relativamente grande que sufre la constante de este indicador bajo la influencia del calor, su zona de viraje se corre, como se ve, en un sentido contrario al previsto teóricamente en el supuesto de la invariabilidad de dicha constante.

En la tabla II se comparan los datos que se obtienen teóricamente mediante las ecuaciones (13) y (14) para el corrimiento de la iniciación de la zona de viraje entre las temperaturas de 18° y 100° de algunos indicadores, con los resultados experimentales obtenidos por Kolthoff. Las constantes de los indicadores a 100° fueron calculados por nosotros por extrapolación, sobre la base de los valores hallados por Kolthoff para la relación: $K_{100^{\circ}}/K_{18^{\circ}}$.

Es evidente *a priori* que las cifras calculadas no pueden concordar muy exactamente con los resultados experimentales, porque en la derivación de las ecuaciones que arrojan esas cifras se supone que el viraje se inicia uniformemente en todos los indicadores y a cualquier temperatura, con la transformación de la décima parte del indicador presente, lo que no siempre es cierto, y, además, porque se supone invariable para cada temperatura la constante de ionización del agua, cuando en realidad su valor depende de las sales que contenga.

TABLA II

Corrimiento de la zona de viraje de los indicadores bajo la influencia del calor
Comparación de los resultados experimentales con los datos calculados teóricamente

	Zonas de viraje 100°						Const. del indicador pK ₁		Corrimiento pR _i 100% — pR _i 18°	
	18°			100°			18°	100°	Observado	Calculado
	pR _i	pR _f	pR _i	pR _f	pR _i	pR _f				
1 Azul de timol (a) (Reg. ácida)	+ 11.8	+ 8.6	+ 9.8	+ 7.0	1.62	1.62	— 2.0	— 2.0	— 2.0	— 2.0
2 Tropeolina 00 (b)	+ 11.6	+ 7.6	+ 10.6	+ 7.8	11.90	10.66	— 1.0	— 1.0	— 0.5	— 0.5
3 Amarillo de dimetilo (b)	+ 8.4	+ 5.2	+ 7.6	+ 5.2	10.00	9.54	— 0.8	— 0.8	— 0.7	— 0.7
4 Metilorange (b)	+ 8.0	+ 5.4	+ 7.2	+ 4.8	10.70	9.37	— 0.8	— 0.8	— 0.7	— 0.7
5 Rojo de metilo (b)	+ 5.8	+ 1.6	+ 1.2	+ 0.2	9.10	7.61	— 1.6	— 1.6	— 1.0	— 1.0
6 Paranitrofenol (a)	+ 4.2	— 0.2	+ 2.2	— 0.8	7.18	6.58	— 2.0	— 2.0	— 0.7	— 0.7
7 Rojo de fenol (a)	+ 0.6	— 2.6	— 2.4	— 4.4	7.85	7.44	— 3.0	— 3.0	— 1.2	— 1.2
8 Rojo de cresol (a)	— 0.2	— 3.4	— 3.0	— 5.4	8.20	8.70	— 2.8	— 2.8	— 3.0	— 3.0
9 Fenoltaleína (a)	— 2.4	— 5.8	— 4.0	— 5.8	9.70	8.80	— 1.6	— 1.6	— 0.4	— 0.4
10 Azul de timol (a) (Reg. Alc.)	— 1.8	— 5.0	— 4.2	— 6.2	8.96	8.43	— 2.4	— 2.4	— 0.9	— 0.9
11 Timoltaleína (a)	— 4.4	— 6.8	— 5.2	— 6.8	9.20	8.60	— 0.8	— 0.8	— 0.8	— 0.8
12 Nitramina (b)	— 7.8	— 10.8	— 5.8	— 8.8	2.70	2.62	+ 2.0	+ 2.0	+ 1.8	+ 1.8