

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUOVA SERIE

VOLUMEN VI

NÚMERO I

OVIEDO

1 9 6 5



Depósito Legal. O. 45 - 1968

NUEVOS INDICADORES MIXTOS EN VOLUMETRIAS DE NEUTRALIZACION

POR

A. ALLUE CHEOUX

Laboratorio de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la
Universidad de Oviedo

RESUMEN

Se describe la preparación de catorce nuevos indicadores mixtos para valoraciones de neutralización.

Se componen, ya sea de tres indicadores sencillos ácidobase, ya de dos de éstos y de un colorante de fondo. Las proporciones de cada uno en la mezcla están indicadas.

Un estudio absorciométrico comprueba la coincidencia entre los valores de los pH de los puntos equivalentes y las variaciones cromáticas.

Como aplicaciones se han escogido las valoraciones de carbonatos, de mezclas de carbonatos y bicarbonatos, de carbonatos e hidróxidos, todos ellos alcalinos, de ácido sulfúrico fuertemente coloreado, de aceites mineral y vegetal, y de ácido fosfórico.

RESUME

On décrit la préparation de quatorze nouveaux indicateurs mixtes pour titrages de neutralisation.

Ils se composent, soit de trois indicateurs simples acide-base, soit de deux de ceux-ci et un colorant de fond. Les proportions de chacun d'eux dans le mélange sont indiquées.

Une étude absorptiométrique vérifie la coïncidence entre des valeurs des pH des points équivalents et les variations chromatiques.

Comme applications, on a choisi le titrage de carbonates, de mélanges de carbonates et de bicarbonates, de carbonates et d'hydroxides, tous alcalins, d'acide sulfurique très coloré, d'huiles minérale et végétale, et d'acide phosphorique.



I

INTRODUCCION

La determinación visual del punto de equivalencia de las volumetrías de neutralización mediante la utilización de indicadores sencillos ácido-base puede venir afectada de errores notables cuando la transición del color del indicador es poco neta, o cuando la correspondiente curva de neutralización no presenta una pendiente definida en el punto final y exige un intervalo de viraje del indicador comprendido entre límites restringidos de pH, como ocurre en las valoraciones de carbonato sódico y de ácido fosfórico, por ejemplo.

Como se hará constar en los "antecedentes bibliográficos" hace ya tiempo que se vienen utilizando en análisis volumétrico los llamados **indicadores mixtos**, que son mezclas de indicadores sencillos ácido-base, convenientemente escogidos para obtener unos cambios de color más netos, comprendidos en zonas de pH más estrechas que las de sus componentes.

Los anglosajones llaman **indicadores "screened"** a la mezcla de uno o más indicadores ácido-base con un colorante indiferente a los cambios de pH, pero que unas veces actúa como color de fondo para hacer más perceptible y neto el viraje, y otras como "preindicador" porque previene, mediante una mutación adecuada, la proximidad del cambio de color. En esta memoria consideramos, a todos los efectos, a los indicadores "screened" o de pantalla, como indicadores mixtos.

Ostwald, en 1891, fue el primero que emitió una teoría sobre el funcionamiento de los indicadores ácido-base como consecuencia de la teoría de Arrhenius.

Según Ostwald, los indicadores de neutralización son ácidos o bases débiles que poseen la propiedad de que sus moléculas indisociadas tienen un color distinto al de sus iones.

Así, para un indicador ácido, representado por InH, se tendrá el siguiente equilibrio:



cuya constante de equilibrio K_{In} valdrá

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{In}^-] [\text{H}^+]}{[\text{InH}]}$$

De aquí se puede relacionar el pH con las concentraciones de las formas disociada e indisociada del indicador.

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} \quad (1)$$

De donde se deduce que a un pH dado, el color que presente el indicador dependerá de la relación de las concentraciones de ambas formas.

Cuando las dos formas son coloreadas, el ojo humano tiene una capacidad limitada para descubrir el predominio de un color respecto al otro. La experiencia demuestra que, en este caso, para apreciar una forma coloreada en presencia de otra, es necesario que la concentración de la primera sea unas diez veces mayor que la de la segunda (1). Por consiguiente, los límites de pH para los cuales es visible el cambio de color, según (1), será:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$$

es decir, aproximadamente igual a dos unidades de pH.

Como es natural, la variación del color es gradual y cuando el pH de la solución es numéricamente igual al $\text{p}K_{\text{In}}$ de la constante de disociación del indicador, son iguales las concentraciones del indicador no disociado y de la parte disociada, por lo que tomará la disolución un color intermedio.

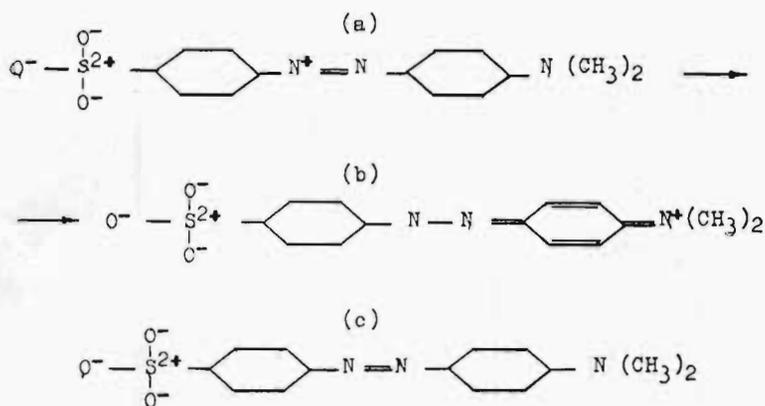
El punto final de una volumetría de neutralización debería corresponder exactamente a este punto intermedio, lo que significa que debe escogerse un indicador tal que el pK_{In} de su constante de disociación sea igual al pH del punto de equivalencia.

Sin embargo, sucede que, generalmente, el ojo humano es más sensible a un color que a otro, por lo que, en la práctica, el color intermedio resultante de la apreciación visible, se encuentra desplazado ligeramente a lo largo de la escala de pH del indicador.

La teoría de Ostwald ha sido revisada, en parte, en los últimos años, particularmente en lo que se refiere a la interpretación del mecanismo del cambio de color. Se ha demostrado, especialmente mediante el estudio de los espectros de absorción de los indicadores, que el cambio de color de los mismos al variar el pH está asociado a un cambio de estructura del colorante. En un indicador ácido-base pueden existir diversas formas tautómeras correspondientes a fórmulas diferentes de constitución y, en consecuencia, diversamente coloreadas. Generalmente, una de las formas no es ionizable y toma el nombre de pseudoforma (pseudobase o pseudoácido); la otra es ionizable y es un ácido o una base.

"Los cambios de color obedecen a variaciones estructurales adscritas a estados de resonancia. Si una molécula orgánica posee electrones lábiles o movibles (π electrones o electrones unidos por enlaces π en la hibridación de orbitales p_z de los átomos de carbono) bastará la energía proporcionada por las bajas frecuencias del espectro visible para lograr una transición o modificación electrónica en la molécula. De aquí que el color esté asociado, frecuentemente, a la existencia de centros de insaturación (dobles enlaces, estructuras quinoideas, etc.) o a la posibilidad de resonancia entre dos o más configuraciones moleculares; es decir, a agrupaciones de labilidad electrónica acusada." (2).

Por ejemplo, la forma ácida, roja de anaranjado de metilo corresponde a un ión resonante entre las formas (a) y (b), mientras que el color amarillo del mismo indicador es producido por una sal amarilla de un sencillo colorante azóico (c). (3).



En cuanto a la función de los colorantes de fondo, indiferentes a los cambios de pH, en los indicadores "screened" o de pantalla, es inhibir o atenuar, en una amplia extensión, la luz transmitida inalterada.

En la figura (1), tomada de Belcher & Nuter (4), se explica muy gráficamente la acción del colorante Xileno Cianol FF cuando actúa de fondo mezclado con el anaranjado de metilo.

"El anaranjado de metilo en solución alcalina da un color amarillo anaranjado porque la solución transmite el rojo, anaranjado, amarillo, verde y una traza de violeta. En solución ácida, da un color rojo porque la solución transmite rojo, anaranjado, amarillo y un poco más de violeta. El Xileno Cianol FF da una fuerte absorción en las regiones anaranjada y amarilla del espectro transmitiendo solamente los extremos rojo, verde, azul y violeta. Esta solución es entonces de color azul.

Cuando el anaranjado de metilo se mezcla con Xileno Cianol FF, se obtiene un efecto de adición de color, como era de esperar. Entonces, la solución alcalina del nuevo indicador transmite los extremos rojo, verde y trazas de violeta y aparece de color verde porque la luminosidad del rojo es pequeña, mientras que la solución ácida del indicador transmite el extremo rojo y un poco más del violeta y aparece de color magenta. El cambio de color del indicador es del verde al magenta con un color intermedio gris."

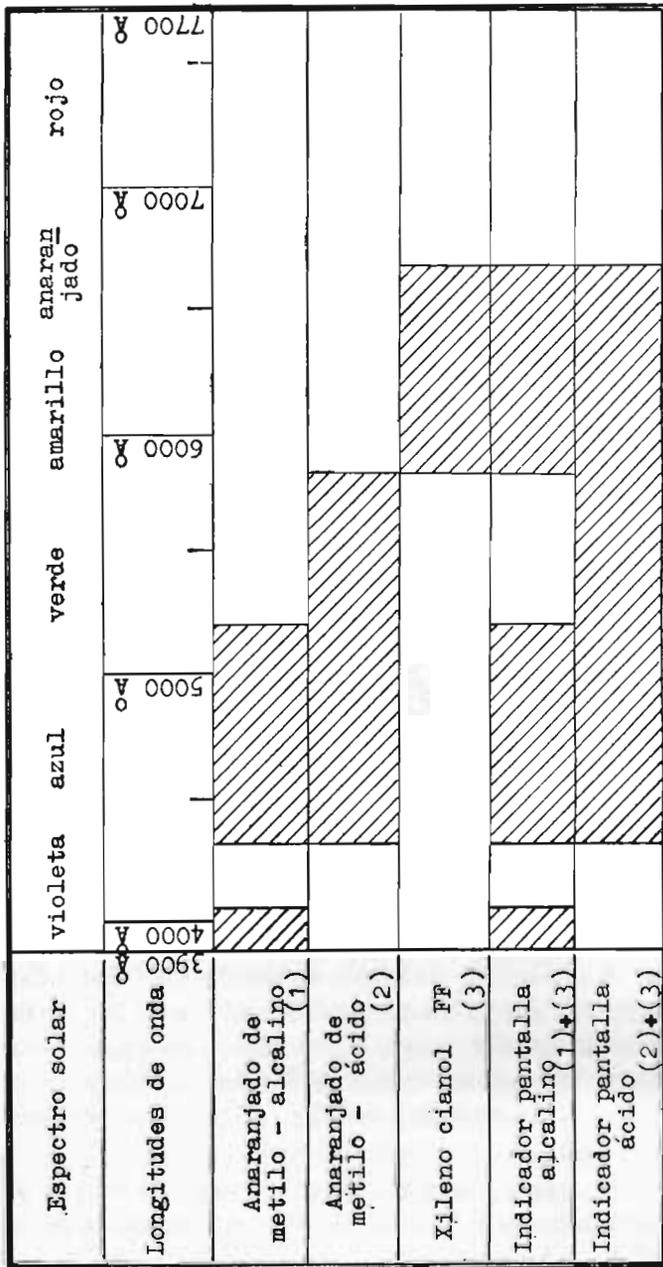


FIGURA UNO

Principio del cambio de color en indicador de pantalla

Después de esta breve introducción teórica respecto a la acción de los indicadores de neutralización, se pueden entrever las siguientes directrices en una investigación que tienda a la consecución de nuevos indicadores —mixtos, por fuerza— que tengan unas zonas de viraje muy netas y comprendidas entre límites de pH próximos.

Una de ellas, quizás la más científica, significaría el estudio teórico de los espectros de absorción amplios de los colorantes en principio elegidos para llegar al conocimiento de las estructuras más adecuadas para obtener coloraciones definidas y bruscas transiciones en el color, lo que combinado con otro estudio amplio de las constantes de disociación de las formas ionizables nos permitiría prever las distribuciones estructurales orgánicas más adecuadas para los fines perseguidos. Para llevar a cabo esta investigación se necesitaría un instrumental de laboratorio del que carecemos.

Otra dirección más modesta pero asequible al material disponible, consiste en elegir previamente unos indicadores sencillos ya conocidos y mezclarlos convenientemente, con o sin indicador indiferente de fondo. La elección y mezcla de los mismos no se hace al azar, sino mediante un previo estudio de los colores que resultarían al superponerse las distintas tonalidades en los virajes de los componentes. Para este fin es preciso tener una idea de las posibilidades que ofrecen las mezclas de colores, cuales son complementarios, etc. La estrella cromática de Nedey (5), que aparece en la figura 2, nos ayudará a esta selección previa.

Una vez comprobado experimentalmente que se obtienen con el indicador propuesto, transiciones cromáticas aceptables, se hace un estudio absorciométrico del mismo en función del pH mediante un absorciómetro Spekker con galvanómetro sensible de mancha "Multiflex-MG3". Las variaciones de la densidad óptica en relación con el pH nos indicará, con sensibilidad mayor que la del ojo humano, si los cambios cromáticos se producen exactamente en los valores de pH que marcan los puntos de equivalencia, puntos que previamente han sido calculados teóricamente y comprobados prácticamente mediante una valoración potenciométrica con electrodo de vidrio como indicador.

ESTRELLA CROMATICA

(Según NEDEY)

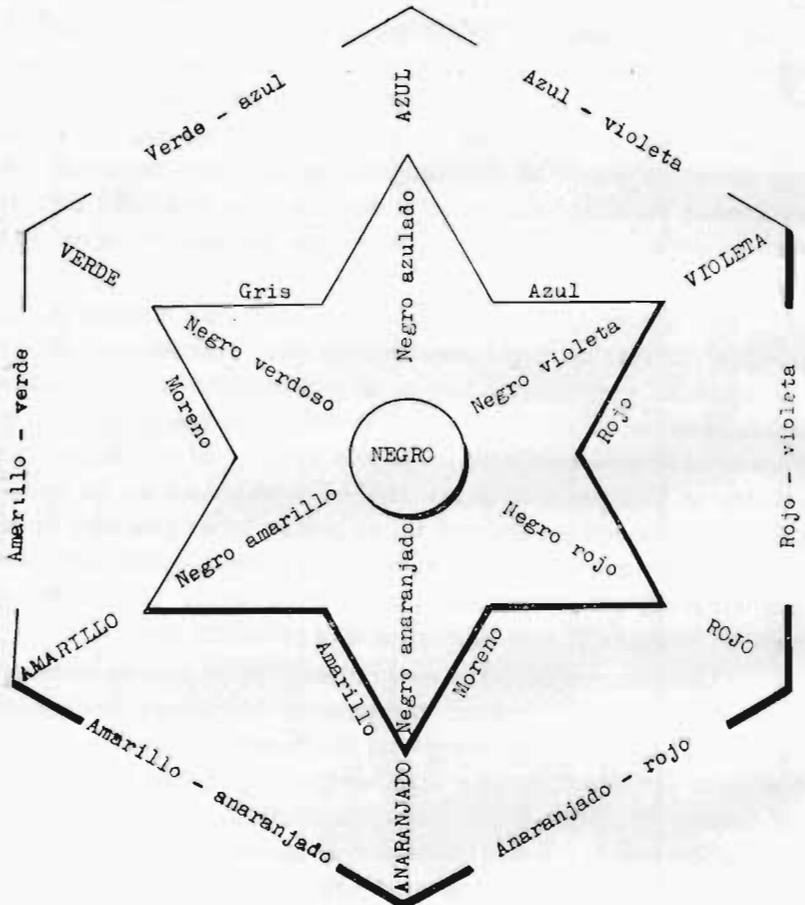


FIGURA DOS

Siguiendo esta segunda hipótesis de trabajo, la ordenación de la investigación en la presente memoria, después de esta introducción, abarca las siguientes partes:

II.—Antecedentes bibliográficos en relación con la finalidad que nos ocupa. Se relaciona y resume la literatura encontrada.

III.—Valoraciones con carbonato sódico.—Se escoge esta sustancia tipo primario, por ser la más utilizada, asequible y pura en las valoraciones de neutralización. En valoraciones de ácido clorhídrico con carbonato sódico, se ensayan catorce nuevos indicadores mixtos, seleccionados entre las numerosas tentativas efectuadas. Se hace el estudio absorciométrico de la valoración en cada caso y se calculan los errores que puedan cometerse en relación con los datos de la valoración potenciométrica.

IV.—Se aplican los nuevos indicadores a la resolución de los siguientes casos de utilidad práctica:

A) Valoración de carbonatos y bicarbonatos alcalinos: puede lograrse con la utilización de un solo indicador de los propuestos, en lugar de hacerlo con fenolftaleína y anaranjado de metilo según el método clásico. Se hace aquí un estudio breve de los errores que pueden cometerse cuando las proporciones de ambas sales en el problema son muy diferentes.

B) Valoración de carbonatos e hidróxidos alcalinos siguiendo la misma pauta que en A).

C) Valoraciones de ácidos fuertemente coloreados, en los que son poco perceptibles los cambios de los indicadores clásicos.

Se han valorado así, un ácido sulfúrico muy oscuro, un aceite mineral de color pardo oscuro y un aceite de oliva verde sucio.

D) Valoración del ácido fosfórico.—Se pretendió en esta valoración la determinación de las dos primeras acideces, lo que se consiguió empleando dos de los indicadores ensayados. Dado el intervalo corto de las transiciones de los indicadores propuestos, señalan el punto de equivalencia con mayor exactitud, sin que sea preciso para ello la utilización de disoluciones reguladoras de testigo.

Finalmente, se expresan las conclusiones generales y se consigna la bibliografía consultada.

II

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La preocupación por hallar indicadores mixtos que sean más satisfactorios que los sencillos, parece remontarse a bastante lejos.

En 1922, Cohen (6) propone una mezcla de púrpura de bromocresol y azul de bromotimol en partes iguales, con viraje del verde amarillento a pH 6,0 al azul puro en pH 6,8.

Kolthoff y Stenger (7) dedican un amplio capítulo a indicadores mixtos. Hacen referencia a los trabajos originales siguientes:

Los de Simpson (8) que mezcla seis partes de azul de timol con una de rojo de cresol para obtener un indicador adecuado para valoraciones de carbonatos alcalinos, con paso del púrpura al azul.

Los de Luther (9) y Moerk (10), que emplean un indicador a base de 1 g. de anaranjado de metilo y 2,5 g. de carmín de índigo por litro, indicador que del color amarillo verdoso en medio alcalino, pasa a pH 4, a un color violeta que crece luego en intensidad al decrecer el pH.

Los de Hickman y Linstead (11) que proponen la mezcla de anaranjado de metilo y xileno cianol FF, del que hemos hablado en la introducción de esta tesis.

Los de Pierre, Tully y Ashburn (12) quienes mezclan el anaranjado de metilo con el verde de bromocresol para un viraje hacia pH 4,3.

También inserta el citado texto de Kolthoff y Stenger otros indicadores mixtos, pero sin referencia a los originales.

Belcher y Wilson (13) recogen varios indicadores mixtos con colorante de fondo, y otros sin éste. Cita los siguientes autores:

Carmody (14) que sugiere que el amarillo de metileno mezclado con el colorante de fondo azul de metileno es un indicador mejor que el formado por anaranjado de metilo y xileno cianol FF consignado antes.

Smith y Croad (15) emplean el indicador anaranjado de metilo-carmín de índigo para ajustarlo a valoraciones de carbonatos alcalinos con ácidos.

Jhonson y Green (16) y Pleisher (17) más tarde, consiguen con rojo de metilo y alfazurin un viraje a pH 4,8 el último recoge la mezcla anaranjado de metilo-xileno cianol FF y le añade rojo de metilo con los siguientes resultados: a pH mayor que 4,8, verde grisáceo; a pH 4,6, gris púrpura.

Krishnamurty (18), para valoraciones de carbonatos y bicarbonatos, mezcla la Tropeolina 000 No con el verde de malaquita.

Ma y Zuazaga (19) aplican el verde de bromocresol-rojo de metilo para valoraciones finales de nitrógeno por el método de Kjeldahl.

Hoppner (20) estudia la mezcla amarillo de metilo-verde de bromocresol utilizable en la zona del anaranjado de metilo, con viraje del azul en zona alcalina al amarillo en la ácida.

Hahnel, (21) investiga sesenta combinaciones binarias de indicadores o de indicador y colorante, algunas de ellas ya vistas en cuanto a sus componentes, pero que presenta con distintas proporciones de éstos; entre ellos están los siguientes: 5 partes de amarillo de dimetilo con tres partes de azul de metileno; 1 parte de rojo de metilo con otra de verde de bromocresol; 5 partes de rojo neutro con 2 partes de azul de metileno; 5 partes de rojo neutro con dos partes de azul de tetrabromofenol; 3 partes de rojo de fenol con dos partes de bencein timol; 3 partes de rojo de cresol con una parte de beceín timol; 3 partes de rojo de fenol con cuatro partes de azul de bromotimol; 1 parte de rojo de cresol con cuatro partes de azul de timol.

En las revistas que tenemos a nuestro alcance hemos buscado cuantos datos tratasen del objeto de nuestro trabajo, encontrando los siguientes trabajos de interés:

J. King (22) estudia colorimétricamente varios indicadores, entre ellos, el ya citado de mezcla de verde de bromocresol y rojo de metilo, llevando a cabo la determinación, espectrofotomé-

tricamente, de los cambios de color de estos indicadores en soluciones, considerando los colores fundamentales como sustractivos.

Seleznev y Shatalina (23) hacen una determinación fotométrica del pH empleando un nuevo indicador mixto a base de anaranjado de metilo, o-naftolfenoltaleina y fenoltaleina.

De Sastry y Pratt hemos encontrado dos trabajos; en uno emplea ftalocianuro-sulfonato de cobre con rojo de metilo (24) y en otro, el mismo ftalocianuro con anaranjado de metilo (25).

Reilly (26) y (27) trata también los indicadores mixtos, pero desde un punto de vista matemático de eliminación de los errores subjetivos.

La mezcla de indicadores invade también, actualmente, el terreno de los fluorescentes (28), (29), y el de otras técnicas volumétricas, (30).

Todos los indicadores propuestos, excepto uno, el de Seleznev y Shatalina, en la bibliografía consultada son mezclas binarias de dos indicadores, o de uno con colorante de fondo, mientras que en la presente tesis se estudian nuevos indicadores en mezclas de tres, que pueden ser: o los tres indicadores, o dos de ellos mezclados con un colorante de fondo.

III

VALORACION DE SOLUCIONES DE CARBONATO SODICO

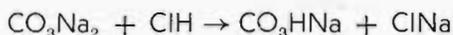
A.—Datos teóricos para la construcción de la curva de valoración.

La determinación volumétrica de carbonato sódico es una valoración típica por desplazamiento. La alcalinidad producida por la hidrólisis de los aniones carbonato y bicarbonato.

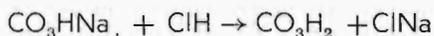


es neutralizada por la adición de un ácido fuerte, obteniéndose, al final, una disolución de ácido carbónico equivalente a la del carbonato sódico inicial.

La valoración consta de dos partes: en la primera se convierte el carbonato en bicarbonato:



y en la segunda el bicarbonato se transforma en el ácido:



Las variaciones de pH en el transcurso de esta valoración, en función del volumen de ácido añadido, se calculan teóricamente empleando las fórmulas aproximadas que miden el valor de la hidrólisis en cada caso, o la concentración de hidrogeniones a partir de las constantes de disociación del ácido carbónico (31).

Los valores de estas constantes son $\text{pK}_1 = 6,5$ y $\text{pK}_2 = 10,2$.

Si se valoran 10 ml. de una solución de CO_3Na_2 1N diluidos a 90 ml. con H_2O , con ClH 1N también, teniendo en cuenta la dilución, las variaciones de pH serán:

1.º **Inicialmente** se tendrá una reacción alcalina debida a la hidrólisis, cuyo pH vale:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \log \frac{10}{90} = 11,62$$

2.º **A medida que se desplaza la sal**, tendremos una solución reguladora $\text{CO}_3\text{HNa} / \text{CO}_3\text{Na}_2$, cuyo pH se calcula por:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{CO}_3\text{Na}_2]}{[\text{CO}_3\text{HNa}]}$$

Quando se hayan añadido 2,5 ml. de ClH, las concentraciones de ambas sales son iguales y

$$\text{pH} = \text{pK}_2 = 10,2$$

3.º **En la primera parte de la valoración**, cuando todo el carbonato se haya transformado en bicarbonato, el pH vale:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 8,35$$

4.º **Prosiguiendo la adición de ácido**, tendremos otra solución reguladora $\text{CO}_3\text{H}_2 / \text{CO}_3\text{HNa}$, cuya concentración es la misma cuando se hayan añadido 7,5 ml. de ClH. Entonces:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 = 6,5$$

5.º **En el desplazamiento total** se tiene una disolución de CO_3H_2 , y en el supuesto de que no se haya desprendido CO_2 , la concentración final del ácido será, teniendo en cuenta que el volumen es, en ese punto de 100 ml. 0,1 N. El pH en este punto será:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 + \frac{1}{2} \log 10^{-1} = 3,75$$

6.º **La adición de un exceso de ClH**, hace bajar bruscamente el pH. Así, cuando el exceso de ClH 1N sea de 0,1 ml. la concentración del mismo en la solución será de 10^{-3} y por tanto el pH correspondiente valdrá:

$$\text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$$

El punto final exacto dependerá de la concentración de ácido formada. En soluciones normales y para cometer un error de $\pm 0,2\%$ el pH debe estar comprendido entre 2,7 y 3,9. (32).

Pero como el CO_2 empieza a desprenderse ya a pH 3,9, debe pararse a este pH, por lo que el anaranjado de metilo, el amarillo de metilo, el rojo Congo o el azul de bromofenol, entre los indicadores simples, señalan este punto.

Para soluciones 0,1 N la zona de pH es más alta y no debe bajar de 4. Como el CO_3H_2 formado puede actuar sobre el indicador, es necesario expulsarle por ebullición y terminar la operación en frío a pH 7-4. Si la solución es más diluída debe emplearse un indicador que señale la zona de pH comprendida entre 7 y 5 (33).

En la tabla I, se relacionan los datos teóricos calculados.

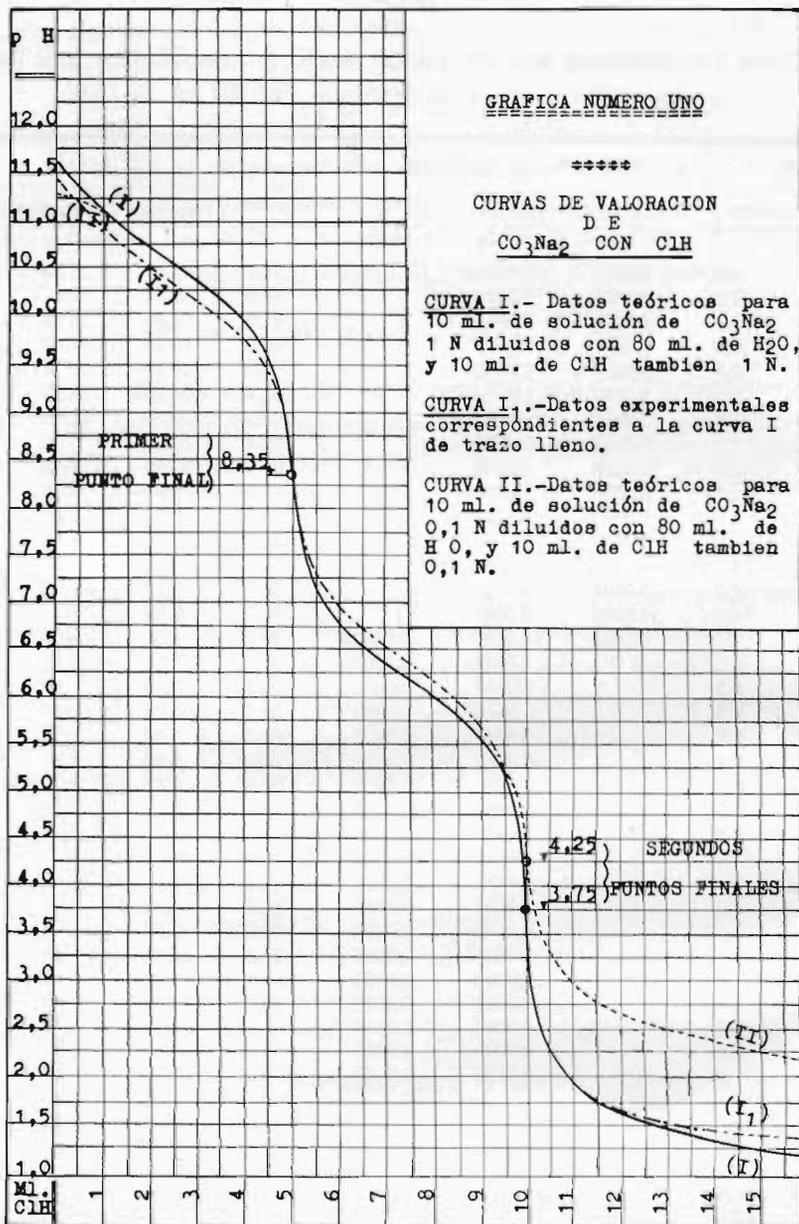
B.—Datos experimentales para la construcción de la curva de valoración.

Se ha preparado una solución de 1N de CO_3Na_2 , pesando 52,9965 g. del producto anhidro Merk, para análisis, previamente secado a 280° y disolviendo en agua destilada y hervida (pH = 7) hasta un litro.

TABLA I

Datos concernientes a la valoración de 10 ml. de CO_3Na_2 1 N llevados a 90 ml. con H_2O destilada, con 10 ml. de ClH

Ml. de ClH añadidos	EQUIVALENTES PRESENTES			Volumen total de solución	pH	
	CO_3Na_2	CO_3HNa	CO_3H_2		teórico	experimental
0.0	0.0100	0.0000		90.0	11.62	11.38
1.0	0.0080	0.0010		91.0	11.10	10.86
1.5	0.0070	0.0015		91.5	10.86	10.63
2.0	0.0060	0.0020		92.0	10.68	10.46
2.5	0.0050	0.0025		92.5	10.50	10.28
3.0	0.0040	0.0030		93.0	10.32	10.10
3.2	0.0036	0.0032		93.2	10.25	10.03
3.4	0.0032	0.0034		93.4	10.19	9.99
3.6	0.0028	0.0036		93.6	10.09	9.89
4.0	0.0020	0.0040		94.0	9.90	9.73
4.2	0.0016	0.0042		94.2	9.78	9.60
4.4	0.0012	0.0044		94.4	9.63	9.52
4.6	0.0008	0.0046		94.6	9.43	9.27
4.8	0.0004	0.0048		94.8	9.12	8.97
4.9	0.0002	0.0049		94.9	8.80	8.71
5.0	0.0000	0.0050	0.0000	95.0	8.35	8.35
5.1		0.0049	0.0002	95.1	7.89	7.98
5.2		0.0048	0.0004	95.2	7.58	7.69
5.4		0.0046	0.0008	95.4	7.26	7.37
5.6		0.0044	0.0012	95.6	7.06	7.17
6.0		0.0040	0.0020	96.0	6.80	6.91
6.4		0.0036	0.0028	96.4	6.61	6.72
6.6		0.0034	0.0032	96.6	6.53	6.63
6.8		0.0032	0.0036	96.8	6.45	6.55
7.0		0.0030	0.0040	97.0	6.37	6.47
7.5		0.0025	0.0050	97.5	6.20	6.32
8.0		0.0020	0.0060	98.0	6.02	6.14
8.5		0.0015	0.0070	98.5	5.80	5.93
9.0		0.0010	0.0080	99.0	5.60	5.74
9.4		0.0006	0.0088	99.4	5.33	5.42
9.6		0.0004	0.0092	99.6	5.13	5.22
9.8		0.0002	0.0096	99.8	4.80	4.80
9.9		0.0001	0.0098	99.9	4.50	4.50
10.0		0.0000	0.0100	100.0	3.75	3.75
10.1				100.1	3.00	3.00
10.2				100.2	2.70	2.70
10.3				100.3	2.52	2.50
10.4				100.4	2.40	2.48
11.0				101.0	2.00	2.10
13.0				103.0	1.54	1.65
15.0				105.0	1.32	1.40
16.0				106.0	1.18	1.29



Se preparó otra de CIH de la misma normalidad, a partir de una disolución del ácido, Merck, de riqueza 40 por 100 en peso.

Se valora esta solución con la primera, potenciométrica-mente, con electrodo de vidrio como indicador y de calomelanos como referencia, empleando, para ello, un titrómetro automático "Radiometer", modelo TT₁.

Los resultados obtenidos se indican en la última columna de la Tabla I.

En la gráfica núm. 1, se señalan las correspondientes curvas, teórica y experimental, que señalan las variaciones del pH en el transcurso de la valoración.

C.—Nuevos indicadores mixtos para señalar el punto final en valoraciones con carbonato sódico.

En la introducción a esta memoria ya hemos indicado la finalidad perseguida por la misma y las premisas en que nos hemos fundamentado para llevar a cabo la investigación.

Hemos escogido unos indicadores simples, bien conocidos, cuyas características se relacionan en la Tabla II, y hemos preparado soluciones de los mismos de concentraciones que se expresan en la Tabla III. Mezclando convenientemente estos indicadores, con o sin color de fondo, que haga más neto el viraje de transición, se han preparado catorce indicadores mixtos procurando, en los mismos, que sean más aptos para revelar el punto final de la valoración de la alcalinidad total, por ser este punto más exacto que el indicado por la mitad de la valoración (formación de bicarbonato), lo que no obsta para que en los indicadores números 13 y 14, se haya tenido también en cuenta este punto con vistas a su posible utilización en otras valoraciones que se indicarán en el epígrafe IV.

El estudio de cada nuevo indicador mixto abarca, además de su comprobación experimental, la determinación absorciométrica (37) de la densidad óptica o absorbancia (38) en función del pH, utilizando para ello un absorciómetro "Spekker" provisto de un galvanómetro sensible de mancha "Cambridge", según ya se dijo anteriormente.

T A B L A II

Características de los indicadores sencillos y colorante de fondo. (34) (35) (36)

Nombre vulgar	Nombre científico	Fórmula global.	Fórmula desarrollada	Intervalo de pH	Colores
Azul de timol	Timolsulfonftaleína	$C_{27}H_{30}O_5S$		1,2/ 2,8 ----- 8,0/ 9,6	Rojo a Amarillo Amarillo a rojo
Verde de bromocresol	Tetrabromocresol sulfonftaleína	$C_{21}H_{14}O_5Br_4S$		4,0/ 5,6	Amarillo a azul
Azul de bromofenol	Tetrabromofenol sulfonftaleína	$C_{19}H_{10}O_5Br_4S$		3,0/ 4,6	Amarillo a azul
Benzo-purpurina	Acido difenil 4,4' dimetil 5,5' bis (azo-2 naftilamina-1 sulfónico.	$C_{34}H_{28}O_6N_6S_2$		1,3/ 5,0	Azul-violeta a anaranjado
Rojo de metilo	p-dimetilamino azo benceno-carboxílico	$C_{15}H_{15}O_2N_3$		4,2/ 6,3	Rojo a amarillo
Anaranjado de metilo	Dimetil-amino azo benceno sulfonato sódico	$C_{14}H_{15}O_3N_3S$	$HSO_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	3,1/ 4,4	Rojo a anaranjado
Amarillo de alizarina	p-nitro anilino sodio salicilato	$C_{13}H_9O_5N_3Na$	$HO-C_6H_3(COOH)-N=N-C_6H_4-NO_2$	10,1/12,0	Amarillo a violeta
Rojo de alizarina	Alizarinsulfonato sódico	$C_{13}H_7O_5SNa$		4,0/ 6,0	Amarillo a rojo
Tropeolina OO	Difenilamino benceno sulfonato sódico	$C_{16}H_{14}O_4N_2SNa$		1,3/ 3,0	Rojo a Amarillo
Rojo Congo	Acido difenil 4-4' bis (azo-2 naftil-amina 1 sulfónico	$C_{32}H_{24}O_6N_6S_2$		3,0/ 5,0	Azul-violeta a rojo
Rojo de creosol	o-Cresol sulfonftaleína	$C_{21}H_{18}O_5S$		0,2/ 1,8 ----- 7,2/ 8,8	Rojo a Amarillo Amarillo a rojo
Rojo de fenol	Fenolsulfonftaleína	$C_{19}H_{14}O_7S_2$		6,4/ 8,0	Amarillo a rojo
Violeta de metilo	pentametil rosanilina	$C_{24}H_{27}N_3$	$(CH_3)_2-N-C_6H_3(CH_3)-N(CH_3)_2$	0,1/ 3,2	Amarillo a violeta
Azul de metileno	Cloruro de dimetil-p-difenil azo diamina simétrica.	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$[(CH_3)_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2]Cl$	Indicador de fondo	Azul

TABLA III

Soluciones de indicadores simples preparadas como punto de partida para nuestros indicadores.

INDICADOR	Peso molecular	USADO EN SOLUCION:	Molaridad
Azul de timol	466,58	0.1 % en alcohol de 30 %	0.00257
Verde bromocresol ...	698,05	0.2 % en alcohol de 25 %	0.00286
Azul de bromofenol ...	670,00	0.1 % en solución acuosa	0.00149
Benzopurpurina	680,80	0.2 % en alcohol de 25 %	0.00294
Rojo de metilo	313,26	0.1 % en alcohol de 90 %	0.00319
Anaranjado de metilo.	305,35	0.2 % en solución acuosa	0.00655
Amarillo alizarina ...	309,21	0.2 % en alcohol de 50 %	0.00647
Rojo de alizarina ...	310,26	0.2 % en alcohol de 50 %	0.00644
Tropeolina OO	350,32	0.2 % en alcohol de 50 %	0.00571
Rojo Congo	632,69	0.2 % en solución acuosa	0.00316
Rojo Cresol	382,41	0.1 % en alcohol	0.00261
Rojo de fenol	418,43	0.1 % en alcohol	0.00239
Violeta de metilo ...	357,48	0.1 % en solución acuosa	0.00280
Azul de metileno	319,85	0.2 % en solución acuosa	0.00625

INDICADORES

INDICADOR NUMERO UNO

Composición:

20 ml. de verde de bromocresol que vira del amarillo a pH 4, al azul a pH 5.

10 ml. de la solución de benzopurpurina, que pasa del violeta a pH 1,3 al anaranjado en pH 5,0.

20 ml. de solución de rojo de metilo, con cambio del rojo a pH 4,2 a amarillo a partir de 6,3.

Son en total, 50 los milímetros de solución.

Deducciones previas.

De la composición de este indicador mixto podrían, en principio, esperarse las siguientes coloraciones:

En presencia de CO_3Na_2 , la mezcla de colores azul + anaranjado + amarillo, habría de dar, según las proporciones de cada componente, colores del azul al verde. Desde un pH 6,3, por parte del rojo de metilo comienza la desaparición del amarillo en favor del rosa y rojo; a pH 5,6, la del azul correspondiente al verde de bromocresol, a favor de un amarillo total en pH 4, y a pH 5, cede el anaranjado de la benzopurpurina para influir en pH 1,3 con aportación de azul violeta. Se ofrece pues una amplia gama de posibles colores intermedios.

Estudio experimental.

Los resultados experimentales obtenidos se recopilan en la tabla IV.

TABLA IV

Colores obtenidos con el indicador número UNO en la valoración de CO_3Na_2 con ClH.

pH	COLOR	Observaciones
Hasta 4.9	Azul	Con tonos que se debilitan
4.7	Azul verdoso	Con transición poco neta
4.6	Verde	
4.1	Amarillo verdoso	Se aprecian muy bien los tres tonos del color amarillo.
3.8	Amarillo limpio	
3.7	Amarillo brillante	

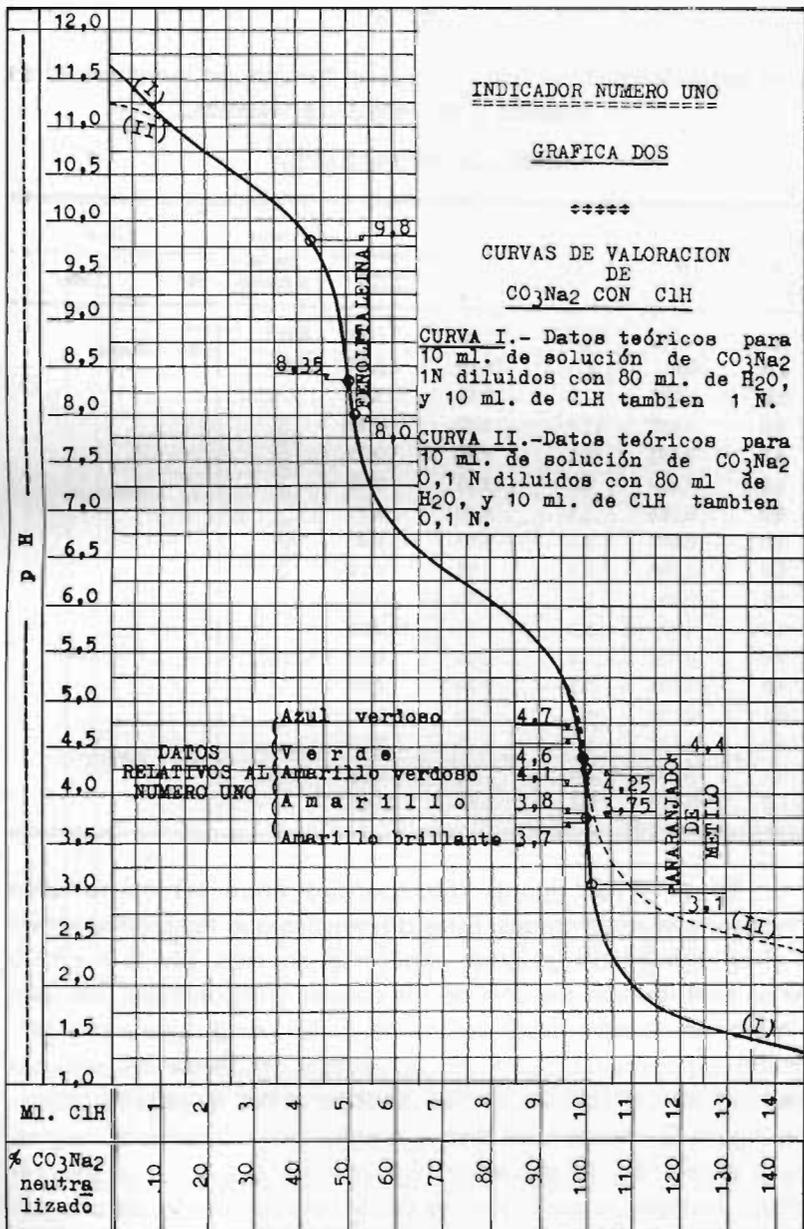


TABLA V

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.

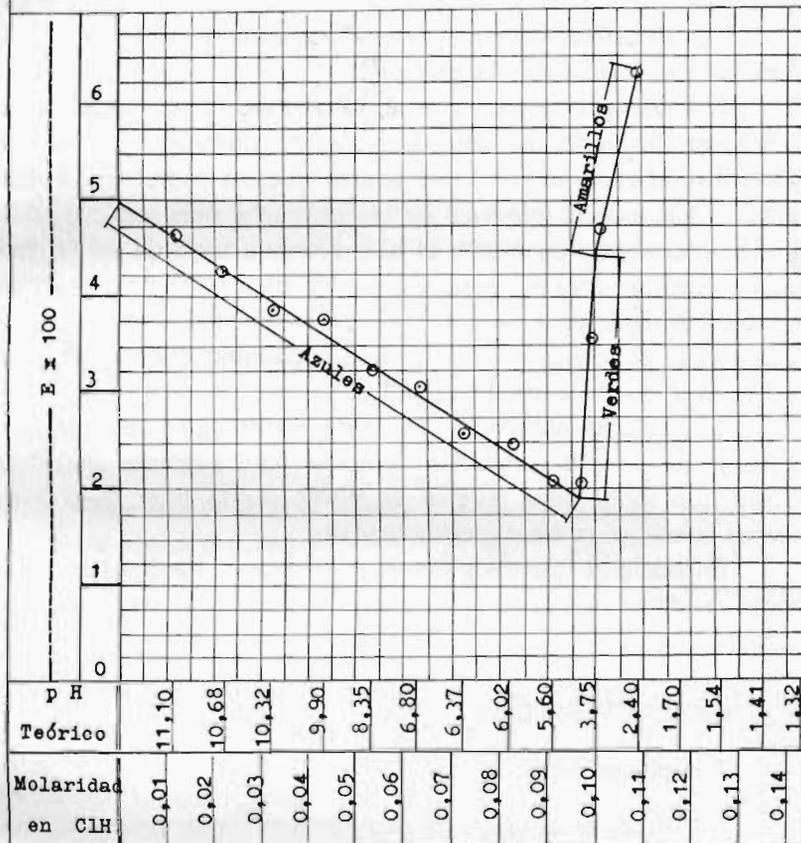
Indicador número UNO

Ml. de CIH añadidos	M	E x 100	pH		Color de la solución	Filtro	
			teórico	experi- mental		N.º	Color
0.0	0.000	4.7	11.62	11.38	Azul	8	Rojo
1.0	0.011	4.6	11.10	10.86	Azul		
2.0	0.022	4.2	10.68	10.46	Verdes azulados	7	Púrpura
3.0	0.032	3.8	10.32	10.10			
4.0	0.043	3.7	9.90	9.73			
5.0	0.053	3.2	8.35	8.35			
6.0	0.063	3.0	6.80	6.91			
7.0	0.072	2.5	6.37	6.47	Verdes	7	Púrpura
8.0	0.082	2.4	6.02	6.14			
9.0	0.091	2.0	5.60	5.74			
9.7	0.097	2.0	5.00	5.10			
9.8	0.098	3.3	4.80	4.80			
9.9	0.099	3.5	4.50	4.50	Amaril- llos	2	Azul
10.1	0.101	4.6	3.00	3.00			
10.2	0.102	5.0	2.70	2.70			
10.3	0.103	5.2	2.52	2.54			
11.0	0.109	6.2	2.40	2.48			

Se observan ligeras discrepancias entre las coloraciones previstas y las encontradas. Estas diferencias que también veremos en otros indicadores, pueden explicarse, sin más, por la mayor o menor contribución de uno de los colores componentes. Así, por ejemplo, en nuestro caso, dentro del color verde esperado y justificado experimentalmente, no aparece la influencia del rojo correspondiente al rojo de metilo. Si observamos la estrella cromática, figura 2, vemos que rojo + verde dan coloraciones negras, y si la aportación del verde es muy superior a la del rojo, sólo resultará un ligero oscurecimiento del verde por efecto de una pequeña cantidad de negro formada. Estas proporciones de los colores debidos a los indicadores simples, dentro de la coloración del

A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO UNO



GRAFICA TRES

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA V

indicador mixto, no pueden ser precisadas al hacer las deducciones previas.

En cuanto a las medidas hechas con el absorciómetro, están recogidas en la tabla V; hemos puesto en ella los valores de la absorbancia E, en función de la molaridad del CIH añadido, según los datos que nos suministra el aparato, y como conocemos, por determinaciones hechas con el potenciómetro, la correspondencia de esta molaridad de solución valorante con el pH de la solución que se está valorando, podemos establecer el valor $E \times 100$ frente al pH y construir la gráfica 3.

Hemos trazado otra gráfica, la número 2, con la curva de valoración de carbonato sódico con ácido clorhídrico, y en ella señalamos la zona de pH que abarca nuestro indicador. Puede verse en ella que el intervalo de pH es mucho más reducido que para el anaranjado de metilo al que aventaja también en la percepción de los colores; para soluciones de carbonatos alcalinos con concentraciones finales 0,1 N corresponderá el punto final al intervalo de pH 3,8 — 3,7; para concentraciones finales de 0,01 N, será bueno el de 4,6 — 4,1.

Los valores obtenidos mediante el titrimetro, el absorciómetro y por simple valoración coinciden con bastante exactitud puesto que todos ellos revelan el mismo punto final, para unas mismas condiciones de experimentación.

En adelante, para los demás indicadores, daremos sucintamente los datos que se refieran a ellos, siguiendo la pauta de este primero.

INDICADOR NUMERO DOS

Composición:

10 ml. de la solución de azul de timol, con viraje del azul al amarillo en la zona de pH 9,6 a 8,0, y del amarillo al rojo en la de pH 2,8 a 1,2.

10 ml. de la solución de verde de bromocresol que pasa del azul a pH 5,6 a amarillo a pH 4,0.

10 ml. de la solución de anaranjado de metilo que desde el amarillo a pH 4,4 vira al rojo a pH 3,1.

Deducciones previas:

Para este indicador serán de esperar las siguientes variaciones cromáticas:

En presencia de CO_3Na_2 , tendremos un conjunto azul debido a los dos primeros componentes citados, llevando hacia el verde por la influencia del amarillo correspondiente al anaranjado de metilo. Hacia pH 9,6, aumentará el tono verde por la aportación del azul de timol, tono que se verá incrementado a partir del 5,6, por la contribución del verde de bromocresol. Tras pasar por un amarillo total, puesto que los tres indicadores sencillos coinciden en este color, en un pH un poco superior a 4, se presentará, después de 4,4 una tonalidad anaranjada debida al tercer componente, la cual en pH 4 habrá de ser rosada; a partir de 2,8 aumentará el tono rojo hasta llegar a un máximo de éste en pH 1,2.

Estudio experimental:

Los resultados obtenidos en el titrímtero se recogen en la tabla VI y los del absorciómetro en la tabla VII. Con ellos se han trazado las correspondientes gráficas números cuatro y cinco.

También aquí puede apreciarse una concordancia entre los datos experimentales, que, por otra parte no se alejan mucho del comportamiento previsto.

Este indicador, como el número uno, sirve muy bien para el intervalo 4,1 a 3,6. El punto correspondiente a 3,75 es claro, con lo que sirve para las valoraciones de carbonatos alcalinos con una normalidad final de 0,1 N (curva 1 de la gráfica 4); sin embargo, es poco clara cuando la dilución sea mayor, ya que el paso de amarillo verdoso a amarillo dorado (pH 4,5 a pH 4,1) no es demasiado brusco. Conserva a pesar de todo, su ventaja sobre el anaranjado de metilo (pH 4,4 a 3,1) tanto en el intervalo de pH como en la percepción de colores.

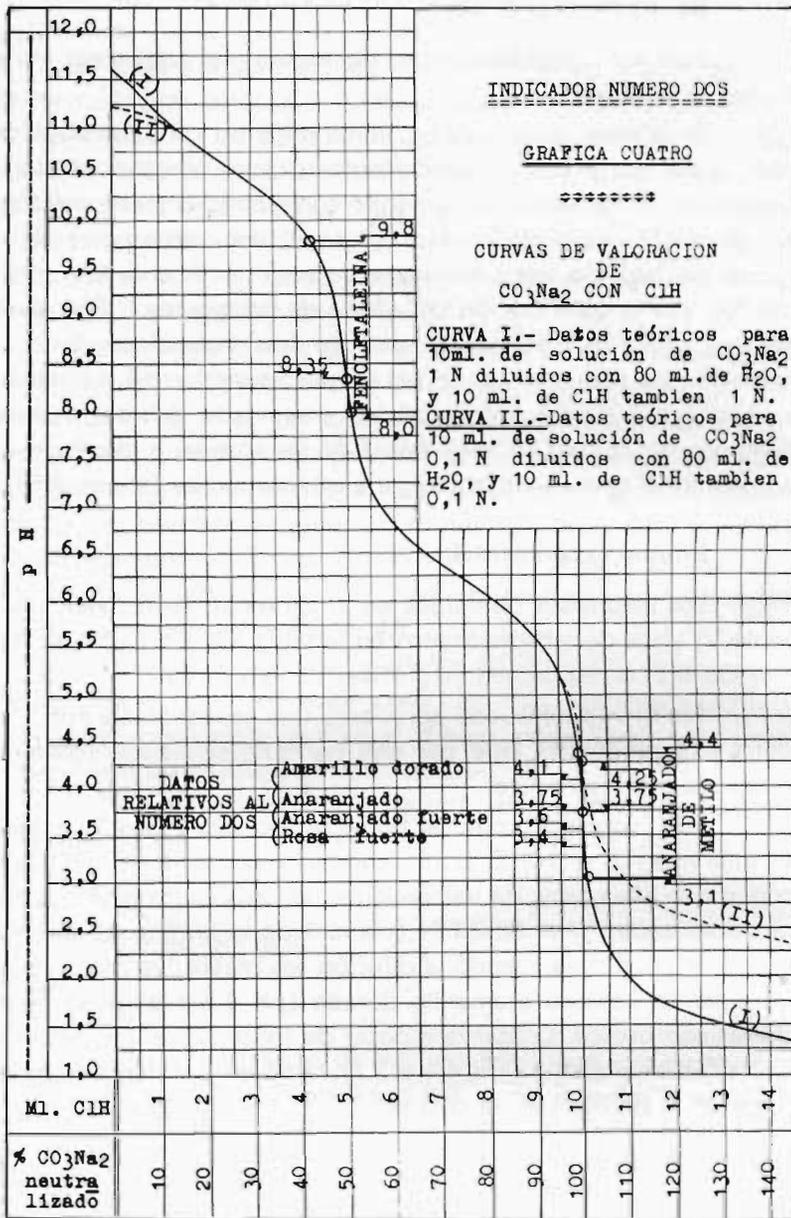


TABLA VI

Colores obtenidos con el indicador número DOS en la valoración de CO_3Na_2 con ClH

pH	Color	Observaciones
Hasta 5.5	Verde	Estos cambios de color tienen lugar progresivamente.
4.80	Verde amarillento	
4.50	Amarillo verdoso	
4.10	Amarillo dorado	
3.75	Anaranjado débil	Los virajes se pueden ver muy bien.
3.60	Anaranjado fuerte	El color rosa se intensifica con la acidez.
3.40	Rosa	
3.10	Rosa más fuerte	

TABLA VII

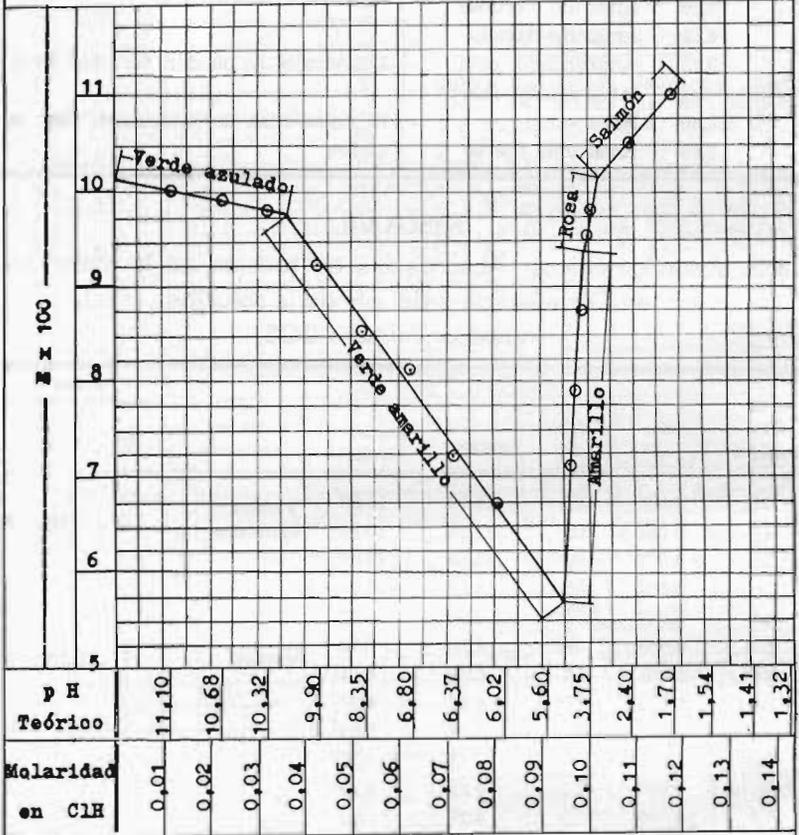
Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en ClH añadido y del pH de la solución.

Indicador número DOS

Ml. de ClH añadidos	M	Ex 100	pH		Color de la solución	Filtro	
			teórico	experimental		N.º	Color
0.0	0.000	10.1	11.62	11.38	Verdes azulados	7	Púrpura
1.0	0.011	10.0	11.10	10.86			
2.0	0.022	9.9	10.68	10.46			
3.0	0.032	9.8	10.32	10.10			
4.0	0.043	9.2	9.90	9.73	Verdes	7	Púrpura
5.0	0.053	8.5	8.35	8.35			
6.0	0.063	8.1	6.80	6.91			
7.0	0.072	7.2	6.37	6.47			
8.0	0.082	6.7	6.02	6.14			
9.0	0.091	—	5.60	5.74			
9.7	0.097	7.1	5.00	5.10			
9.8	0.098	7.9	4.80	4.80	Amarillo		
9.9	0.099	8.5	4.50	4.50			
10.1	0.101	9.5	3.00	3.00	Rosa		
10.2	0.102	10.0	2.70	2.70			
10.3	0.103	10.1	2.52	2.54	3	Verde	
11.0	0.109	10.4	2.40	2.48			
12.0	0.118	11.0	1.70	1.80			
13.0	0.125	11.5	1.54	1.65			Salmón

A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO DOS



GRAFICA CINCO

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA VII

INDICADOR NUMERO TRES

Composición:

13 ml. de solución de azul de timol, con dos virajes, uno entre pH 1,2 y 2,8, y paso del rojo al amarillo y otro entre pH 8,0 y 9,6 y colores del amarillo al azul.

33 ml. de solución de rojo de metilo, roja a pH inferior a 4,0 y amarilla a pH superior a 6,3.

4 ml. de solución de azul de metileno que se conserva azul en todos los pH.

Deducciones previas:

En este indicador, a pesar de la pequeña concentración del azul de metileno, éste desempeña el papel de colorante de fondo porque, ensayos efectuados prescindiendo de él, no dan resultados tan netos en los puntos de viraje, lo que indica que contribuye en la coloración dando nitidez, aunque no influya demasiado en cuanto al color propiamente dicho.

Las coloraciones que aquí debieran esperarse son las siguientes:

Azul verdoso inicial, mezcla de azul, amarillo y azul; intensificación del amarillo desde pH 9,6 a 8, y, por tanto, aclaramiento del verde; desde 4,2 influencia del rojo del r. de metilo, con tonalidad hacia el anaranjado mezclado de azul y, por tanto, hacia un gris; una nueva aportación de rojo desde 2,8.

Sin embargo, los colores encontrados en lo experimental varían un tanto, según veremos en la tabla VIII.

Aquí también, podemos dar una respuesta parecida a la del indicador número uno. La proporción del rojo de metilo es mayor que la del azul de timol y se deja sentir el predominio del rojo, desplazando el gris hacia los tonos rosados.

Estudio experimental:

Recogemos los datos en la tabla VIII.

TABLA VIII

Colores obtenidos con el indicador número TRES en la valoración de CO_3Na_2 con CIH

p H	Color	Observaciones
Hasta 6.5	Verde	Con disminución de intensidad.
6.1	Amarillo	
5.4	Rosado	Conservando el amarillo
4.9	Rosado	Menos amarillo
4.3	Rosa	Tono limpio y débil.
3.9	Rosa muy intenso	
2.8	Fresa fuerte	

TABLA IX

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución
Indicador número TRES

Ml. de CIH añadidos	M	Ex100	p H		Color de la solución	Filtro	
			teórico	Experimental		N.º	Color
0.0	0.000	4.1	11.62	11.38	Varios tonos verdes	7	Púrpura
1.0	0.011	4.0	11.10	10.86			
2.0	0.022	3.8	10.68	10.46			
3.0	0.032	3.6	10.32	10.10			
4.0	0.043	3.3	9.90	9.73			
5.0	0.053	2.7	8.35	8.35			
6.0	0.063	2.5	6.80	6.91			
7.0	0.072	2.1	6.37	6.47			
8.0	0.082	1.8	6.02	6.14			
9.0	0.091	2.2	5.60	5.74			
9.7	0.097	4.2	5.00	5.10	2	Azul	
9.8	0.098	4.4	4.80	4.80			Amarillos
9.9	0.099	4.8	4.50	4.50			
10.1	0.101	—	3.00	3.00	Rosa	3	Verde
10.2	0.102	5.2	2.70	2.70			
10.3	0.103	—	2.52	2.54			
11.0	0.109	5.5	2.40	2.48			
12.0	0.118	6.2	1.70	1.80	Salmón		
13.0	0.125	6.8	1.54	1.65			

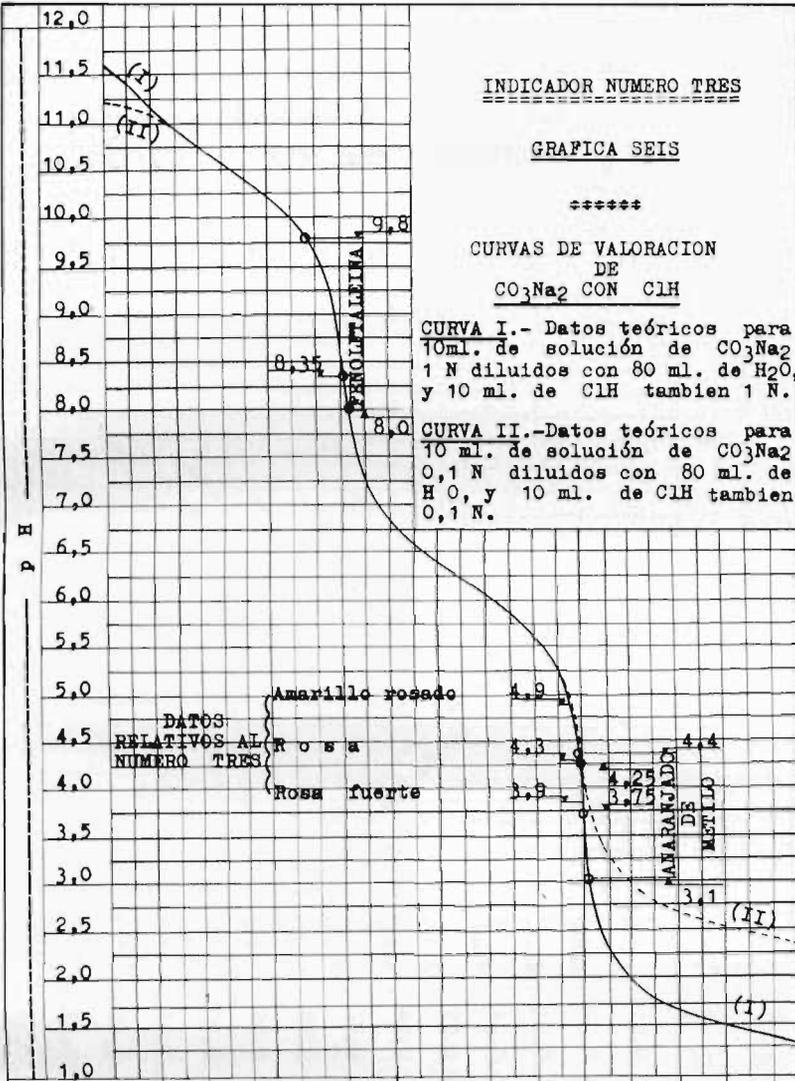
INDICADOR NUMERO TRES

GRAFICA SEIS

CURVAS DE VALORACION
DE
CO₃Na₂ CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
1 N diluidos con 80 ml. de H₂O,
y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
0,1 N diluidos con 80 ml. de
H₂O, y 10 ml. de ClH tambien
0,1 N.



DATOS
RELATIVOS AL
NUMERO TRES

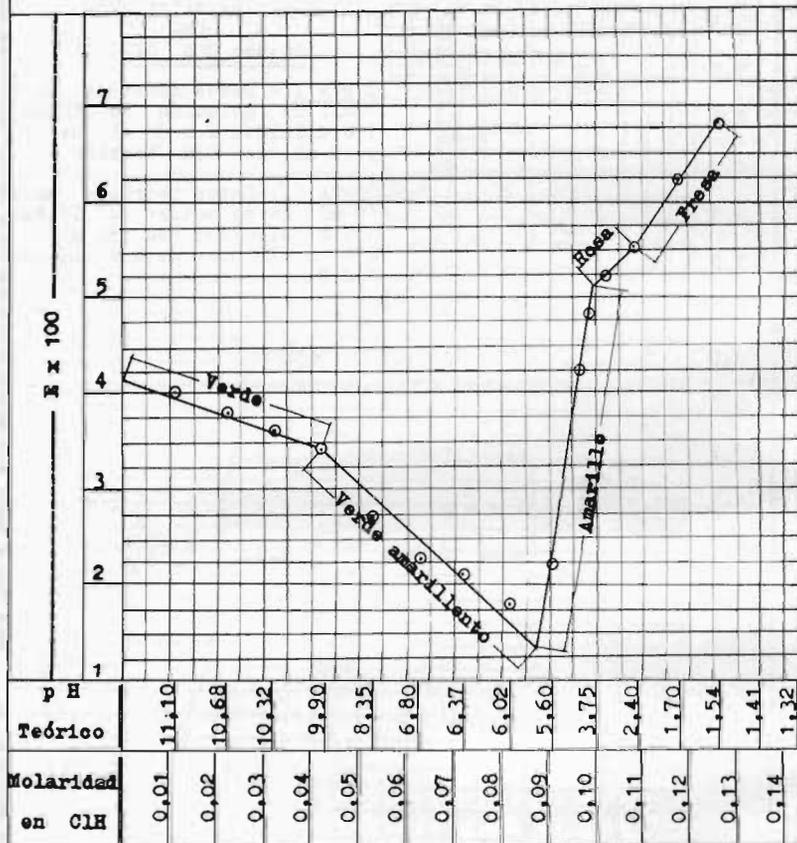
Amarillo rosado
Rosa
Rosa fuerte

MANEJADO
DE
METILO

Ml. ClH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CO ₃ Na ₂ neutra lizado	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140

A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO TRES



GRAFICA SIETE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA IX

Este indicador no tiene unas transiciones tan definidas como los dos anteriores. Se necesita práctica para poder apreciar bien el punto final. Son más interesantes, por más claras, las zonas de pH 6,5 a 6,1 y 6,1 a 5,4.

El cuadro IX recoge los resultados absorciométricos. Llevados a la gráfica VII, se observan en ella los mismos puntos de viraje, aproximadamente, que los que acabamos de ver potenciométricamente.

INDICADOR NUMERO CUATRO

Composición:

30 ml. de solución de rojo de alizarina, con viraje del amarillo a pH 4,0, al rojo a pH 6.

10 ml. de solución de amarillo de alizarina, que pasa del amarillo a pH 10,1, al violeta a 12,0.

10 ml. de solución de tropeolina 00, roja hasta pH 1,3 y amarilla desde pH 3,0.

Deducciones previas:

Para este indicador cabría esperar que inicialmente tuviésemos rojo + violeta + amarillo = rosado más o menos parduzco puesto que rojo + amarillo da anaranjado y éste con violeta da tonos desde el moreno al rojo; desde 10,1 como pH, una mayor contribución del amarillo y desaparición del violeta debería proporcionar un tono anaranjado; éste se debilitaría de pH 6 a 4, continuando así hasta pH 3, en que volvería a hacer su aparición un tono rosado debido a la tropeolina hasta un máximo en pH 1,3.

Estudio experimental:

Nos encontramos con una serie de tonos amarillos en los que destaca perfectamente el amarillo limón final, que coincide con pH 3,9. Puede, este indicador, ser también útil en la valoración de la primera acidez del ácido fosfórico, con viraje en pH 4,8, dado que el tono amarillo dorado es muy nítido.

TABLA X

Colores obtenidos con el indicador número CUATRO en la valoración de CO_3Na_2 con CIH.

p H	Color	Observaciones
Hasta 5.3	Rosado	
4.8 a 4.4	Amarillo anaranjado	Transición neta en 4.8.
4.2	Amarillo mate	
3.9	Amarillo muy brillante	Este tono aparece perfectamente definido.
3.6	Salmón débil	Conservando el amarillo.
Menor 1.5	Fresa	Aumenta el tono progresivamente.

TABLA XI

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.
Indicador número CUATRO.

Ml. de CIH añadidos	M	Ex100	p H		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experimental		N.º	Color
0.0	0,000	7,1	11,62	11,38	Salmón	3	Verde
1.0	0,011	7,0	11,10	10,86			
2.0	0,022	7,0	10,68	10,46			
3.0	0,032	6,8	10,32	10,10			
4.0	0,043	6,4	9,90	9,73			
5.0	0,053	6,2	8,35	8,35	Anaranjado	3	Verde
6.0	0,063	5,7	6,80	6,91			
7.0	0,072	5,6	6,37	6,47			
8.0	0,082	5,2	6,02	6,14			
9.0	0,091	5,0	5,60	5,74	Amarillo	2	Azul
9,7	0,097	—	5,00	5,10			
9,8	0,098	4,9	4,80	4,80			
9,9	0,099	4,8	4,50	4,50	Salmón	3	Verde
10,1	0,101	—	3,00	3,00			
10,2	0,102	5,0	2,70	2,70			
11,0	0,109	5,6	2,40	2,48			
12,0	0,118	6,6	1,70	1,80			
13,0	0,125	7,2	1,54	1,64	Fresa	3	Verde
14,0	0,135	8,0	1,41	1,50			
15,0	0,143	8,2	1,32	1,40			

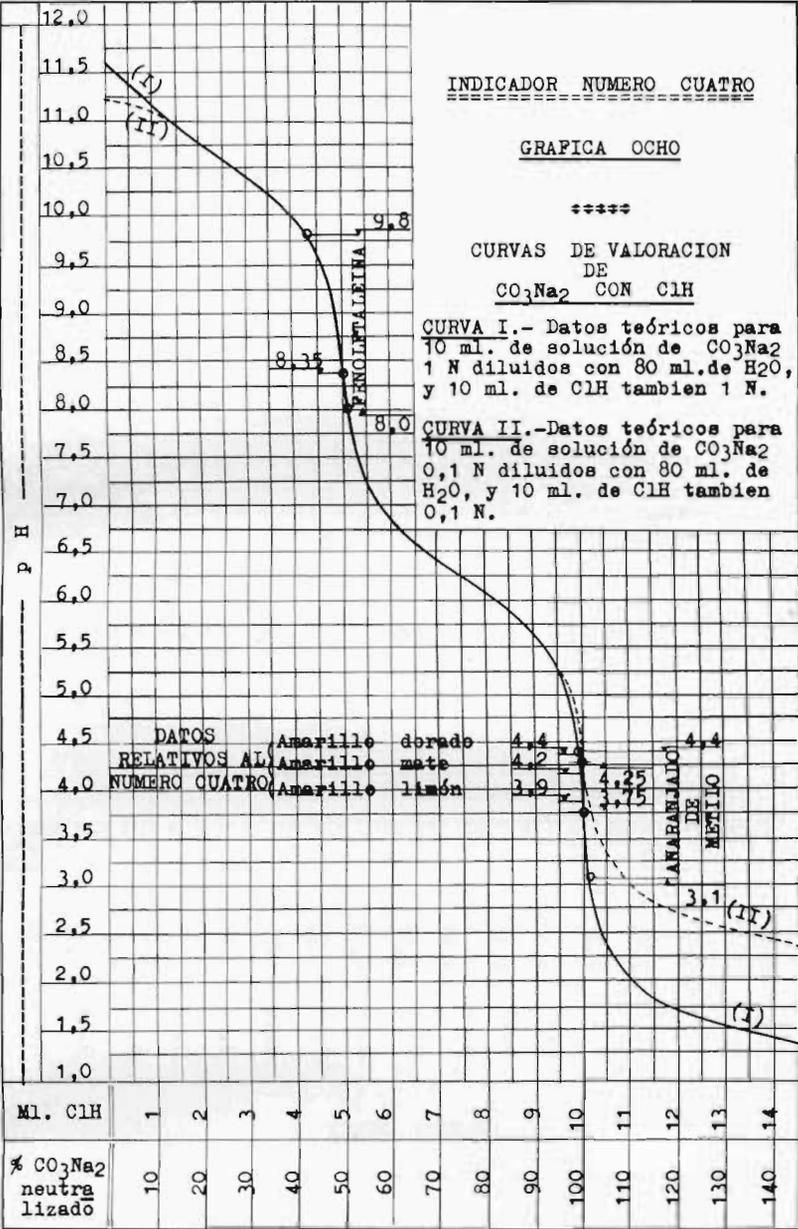
INDICADOR NUMERO CUATRO

GRAFICA OCHO

 CURVAS DE VALORACION
 DE
CO₃Na₂ CON ClH

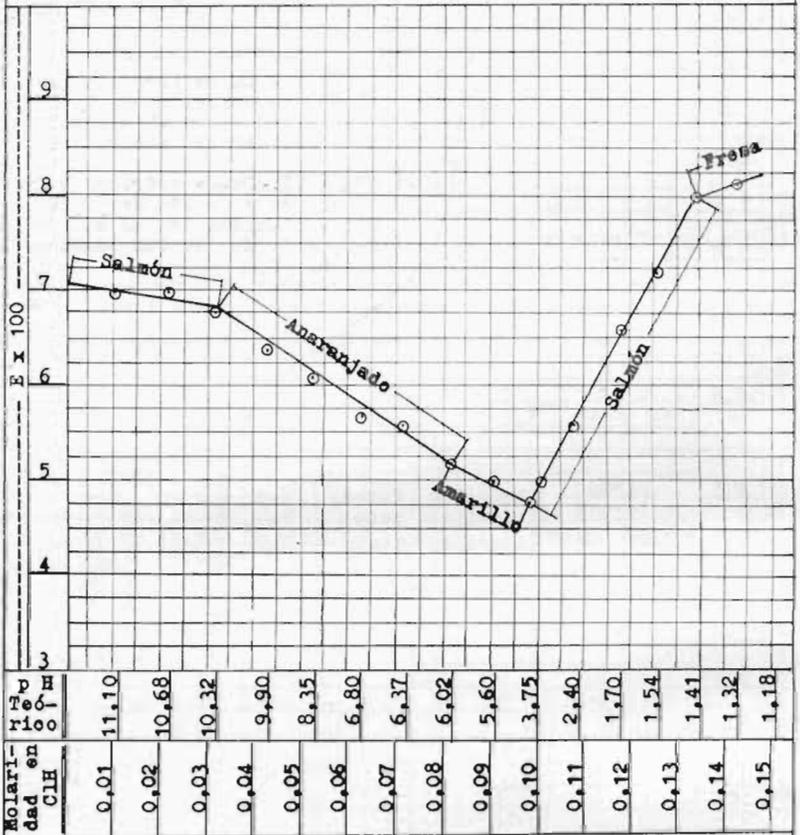
CURVA I.- Datos teóricos para
 10 ml. de solución de CO₃Na₂
 1 N diluidos con 80 ml. de H₂O,
 y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
 10 ml. de solución de CO₃Na₂
 0,1 N diluidos con 80 ml. de
 H₂O, y 10 ml. de ClH tambien
 0,1 N.



A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO CUATRO



GRAFICA NUEVE

Trasada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XI

El absorciómetro aprecia el paso a pH 10,1 y nos da una primera rama correspondiente a la desaparición del tono violeta del amarillo de alizarina, que el ojo no aprecia. No tenemos en cambio, salto en pH 4,8, pero sí hacia pH 6. También encontramos el viraje aproximadamente a 3,9.

Los datos potenciométricos se recogen en la gráfica 8 y los absorciométricos en la 9.

INDICADOR NUMERO CINCO

Composición:

30 ml. de solución de rojo de alizarina. (amarillo a pH 4 y rojo a pH 6).

15 ml. de amarillo de alizarina (amarillo a pH 10,1 y violeta desde pH 12).

15 ml. de solución de azul de metileno (azul) como indicador de fondo.

Deducciones previas:

Inicialmente, la mezcla de azul, rojo y violeta debiera tender a un fresa más o menos intenso, que a 10,1 se inclinase a salmón; a pH 6, el tono rosado debiera descender más, para, finalmente, quedar en salmón. En algunos puntos tenemos mezcla de rojo, amarillo y azul, que nos daría unos tonos hacia los incoloros con un punto del color predominante, que bien pudieran aparecer ya sea como grises, ya como colores muy débiles.

Estudio experimental:

A simple vista se aprecian los colores que se señalan en la tabla XII, frente a los correspondientes pH.

TABLA XII

Colores observados con el indicador número CINCO en la valoración de CO_3Na_2 con CIH.

pH	Color	Observaciones
Hasta 6.1	Rosa	Que se va debilitando.
4.8	Rosado débil	Muy débil.
4.7	Incoloro	Con ligero tono rosado.
4.6	Incoloro	Con ligero tono amarillo.
4.4	Incoloro	Con aumento de la contribución del amarillo.
4.1	Amarillo verdoso	Viraje neto.

TABLA XIII

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.

Indicador número CINCO

Ml. de CIH añadidos	M	Ex100	pH		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experimental		Nº	Color
0.0	0.000	1.8	11.62	11.38	Malva	3	Verde
1.0	0.011	1.8	11.10	10.86			
2.0	0.022	1.7	10.68	10.46			
3.0	0.032	1.7	10.32	10.10			
4.0	0.043	1.5	9.90	9.73			
5.0	0.053	1.3	8.35	8.35	Rosa		
6.0	0.063	1.2	6.80	6.91			
7.0	0.072	1.0	6.37	6.47			
8.0	0.082	1.0	6.02	6.14			
9.0	0.091	0.6	5.60	5.74	Amarillo	2	Azul
9.7	0.097	1.0	5.00	5.10			
9.8	0.098	1.5	4.80	4.80			
9.9	0.099	2.0	4.50	4.50	Verdes	7	Púrpura
10.1	0.101	—	3.00	3.00			
10.2	0.102	2.4	2.70	2.70			
10.3	0.103	—	2.52	2.54			
11.0	0.109	2.9	2.40	2.48			
12.0	0.118	3.1	1.70	1.80			
13.0	0.125	—	1.54	1.65			

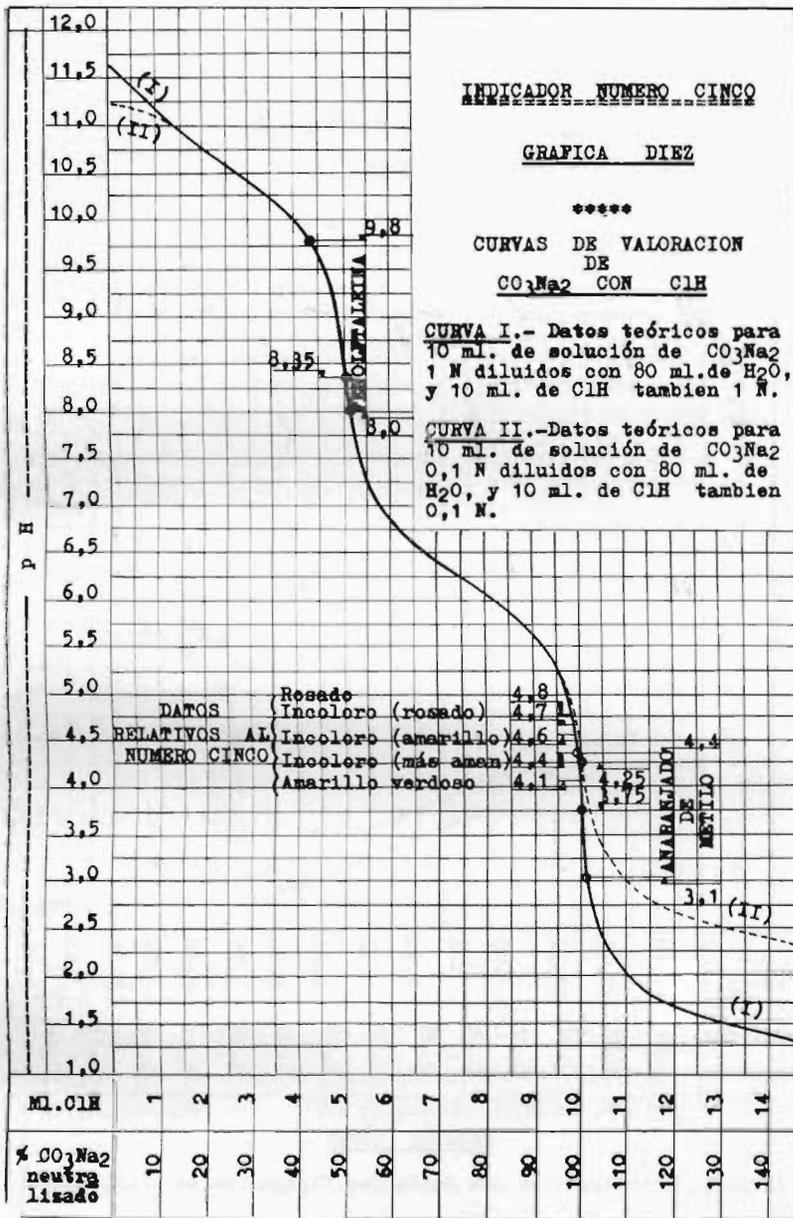
INDICADOR NUMERO CINCO

GRAFICA DIEZ

CURVAS DE VALORACION
DE
CO₃Na₂ CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
1 N diluidos con 80 ml. de H₂O,
y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

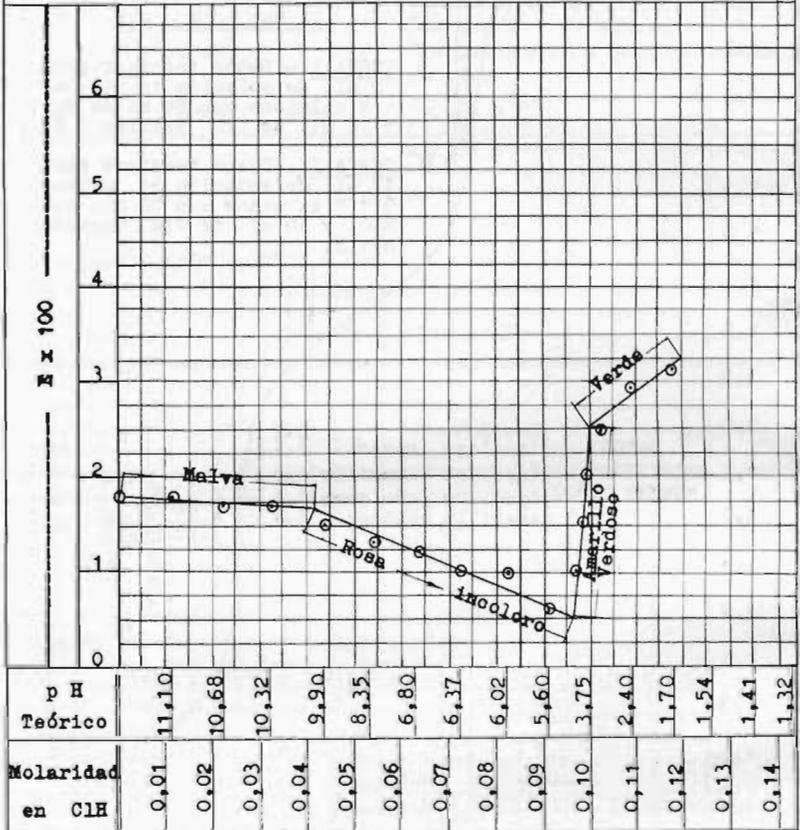
CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
0,1 N diluidos con 80 ml. de
H₂O, y 10 ml. de ClH tambien
0,1 N.



ML. ClH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CO ₃ Na ₂ neutralizado	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140

A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO CINCO



GRAFICA ONCE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XIII

Con las cinco gotas de indicador que venimos empleando se aprecia perfectamente el pH 4,1. Si aumentamos las gotas a 8, puede conseguirse otro salto igualmente claro en pH 4,8 / 4,7 y en 4,7 / 4,6 ya que los colores aparecen más reforzados. No puede decirse aquí, como en el caso de la fenolftaleína, que la desaparición del color se ve mal ya que mientras que en ésta se conserva un resto de tonalidad rosada, en nuestro indicador, esa tonalidad pasa del rosa al amarillo.

La Tabla XIII contiene los valores de las determinaciones absorciométricas llevados luego a la gráfica 11. En ella aparece un salto hacia el pH 4, correspondiente según parece al cambio de los tonos rosados por los amarillos y dos virajes no apreciables a la vista que son el de pH 10 con pérdida del violeta y el de pH hacia 3,75 dentro de los tonos verdes.

INDICADOR NUMERO SEIS

Composición:

30 ml. de la solución de Rojo Congo, con viraje entre pH 3,0 y 5,0 y colores azul / violeta a rojo.

10 ml. de solución de amarillo de alizarina, amarilla en pH 10,1 y violeta a pH 12,0.

5 ml. de la solución de azul de metileno (colorante indiferente).

Deducciones previas:

Como ya dijimos en casos anteriores, influye más bien en el sentido de dar más brillo a los colores ya que su aportación como azul es pequeña y no se puede esperar una acción demasiado intensa como colorante.

Mezcla inicialmente de rojo, violeta y azul, se puede esperar un violeta que a pH 10,1 pardee; a pH = 5, la presencia de azul-violeta, amarillo y azul dará un gris para volver a los violetas después de pH 3.

Estudio experimental:

En la práctica no se aprecia variación alguna en pH 10,1. Hasta llegar a 4,2 se puede ver solamente un debilitamiento del color. Los resultados a partir de este punto se resumen en la tabla XIV.

A pesar de lo difícil que resulta apreciar virajes en tonos grises, si se pone fondo blanco y con buena luz tanto natural como fluorescente, se ve bien el viraje en el punto 3,8 / 3,7.

INDICADOR NUMERO SEIS

GRAFICA DOCE

CURVAS DE VALORACION
DE
 CO_3Na_2 CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
1 N diluidos con 80 ml. de H_2O ,
y 10 ml. de ClH también 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
0,1 N diluidos con 80 ml. de
 H_2O , y 10 ml. de ClH también
0,1 N.

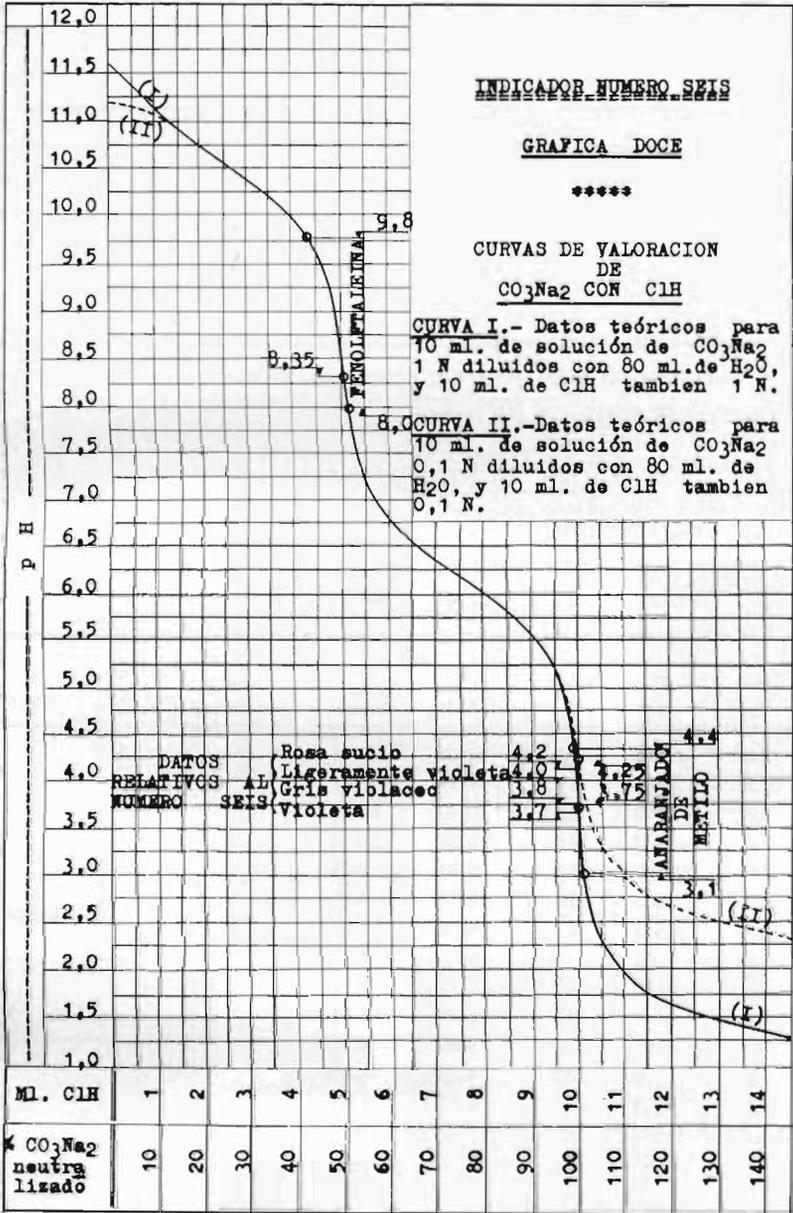


TABLA XIV

Colores obtenidos con el indicador número SEIS en la valoración de CO_3Na_2 con CIH.

pH	Color	Observaciones
Hasta 4,2	Rosa sucio	Que se debilita.
4,0	Ligeramente violeta	
3,8	Gris violeta	Viraje neto.
3,7	Violeta	
A partir de este punto el color se intensifica al disminuir el pH.		

Es mucho más neta, sin embargo, la transición del rosa sucio a violeta entre pH 4,2 y 4.

TABLA XV

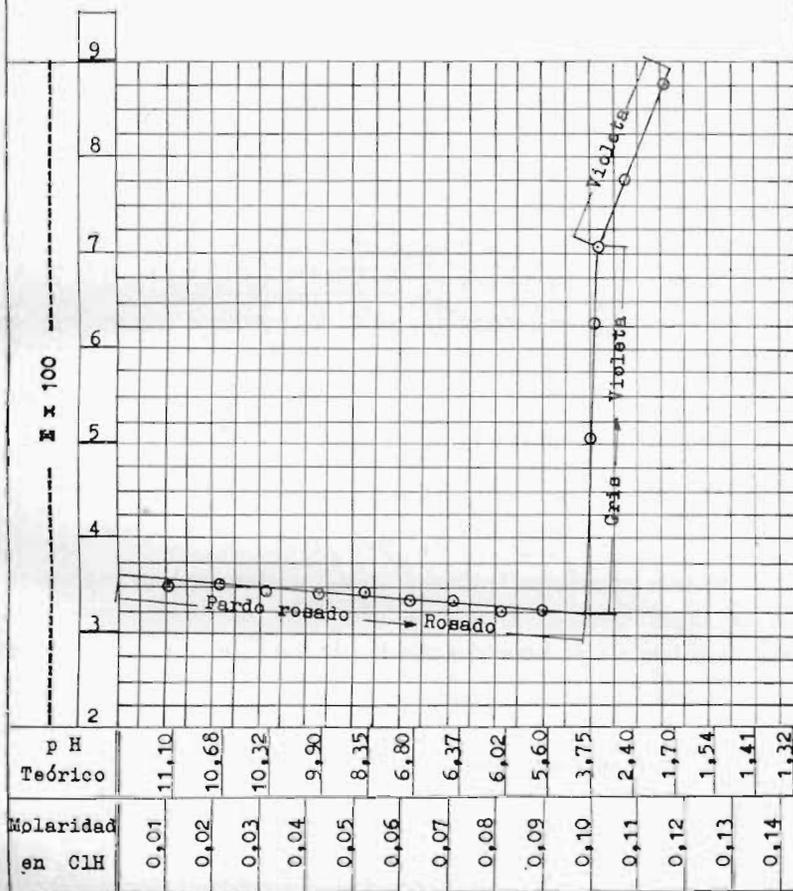
Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.

Indicador número SEIS.

Ml. de CIH añadidos	M	Ex100	pH		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experimental		N.º	Color
0.0	0.000	3.6	11.62	11.38	Pardo	3	Verde
1.0	0.011	3.5	11.10	10.86			
2.0	0.022	3.5	10.68	10.46			
3.0	0.032	3.4	10.32	10.10			
4.0	0.043	3.4	9.90	9.73			
5.0	0.053	3.4	8.35	8.35			
6.0	0.063	3.3	6.80	6.91			
7.0	0.072	3.3	6.37	6.47			
8.0	0.082	3.2	6.02	6.14			
9.0	0.091	3.2	5.60	5.74			
9.7	0.097	3.2	5.00	5.10	Rosado	7	Púrpura
9.8	0.098	3.2	4.80	4.80			
9.9	0.099	—	4.50	4.50			
10.1	0.101	5.0	3.00	3.00	Grises	7	Púrpura
10.2	0.102	6.2	2.70	2.70			
10.3	0.103	7.0	2.52	2.54			
11.0	0.109	7.7	2.40	2.48	Violeta	7	Púrpura
12.0	0.118	8.7	1.70	1.80			
13.0	0.125	—	1.54	1.65			

A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO SEIS



GRAFICA TRECE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XV

La gráfica de absorciometría prolonga la zona de grises hasta aproximadamente pH 3, donde el violeta comienza a intensificarse, lo que está más de acuerdo con lo previsible.

La tabla XV y las gráficas 12 y 13 pertenecen a este indicador.

INDICADOR NUMERO SIETE

Composición:

20 ml. de solución de rojo Congo (azul-violeta a pH 3 y rojo a pH 5).

15 ml. de solución de rojo de fenol (amarillo a pH 6,4 y rojo a pH 8).

15 ml. de solución de azul de metileno (colorante de fondo).

Deducciones previas:

En este indicador, el azul de metileno ejerce su papel de colorante dada su gran concentración.

Puede esperarse un color inicial violeta más o menos rojizo, producto de rojo + rojo + azul, que habría de comenzar a amarillear hacia 6,4, pasando desde pH 5 a tonos grises, que desde pH 3 tomarían tinte violeta.

Estudio experimental:

Las notas experimentales difieren bastante en cuanto a la influencia del color azul; es posible que se deje sentir la diferencia en los colores rojo del rojo Congo y del rojo de fenol que hemos considerado solamente bajo la denominación "rojo".

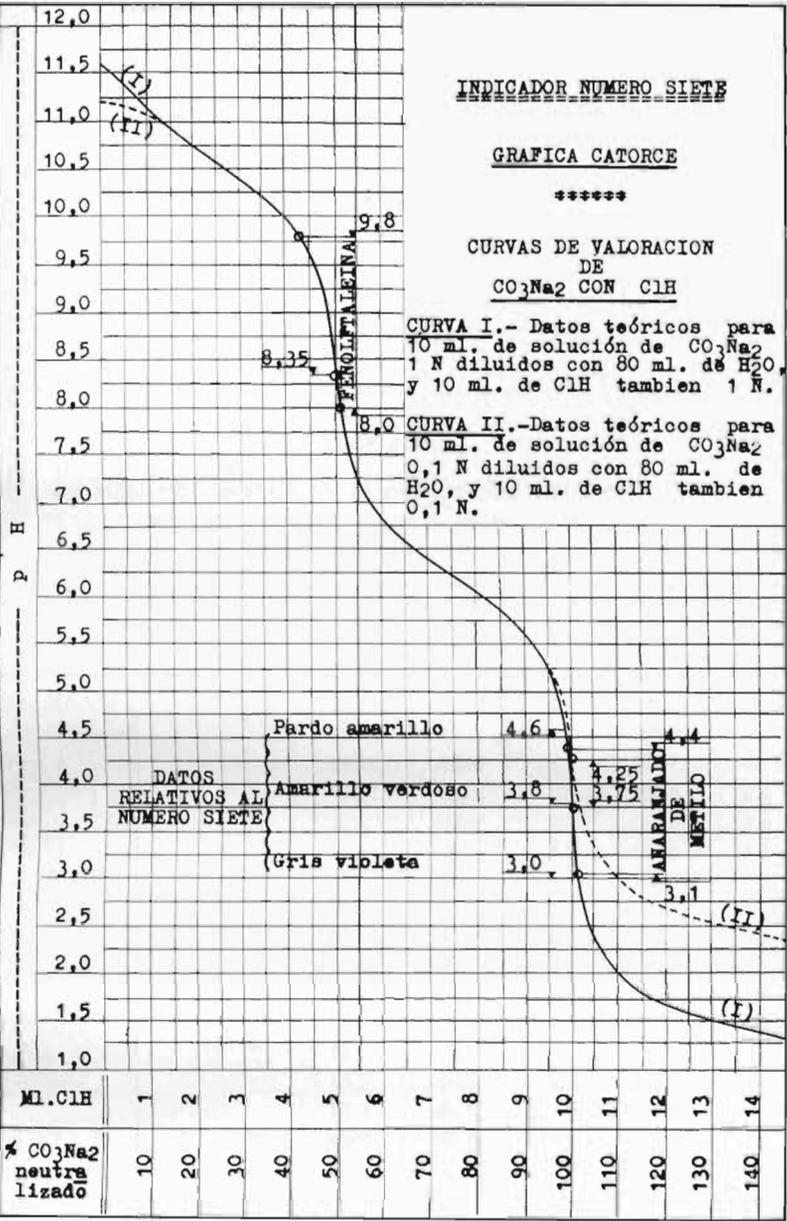
INDICADOR NUMERO SIETE

GRAFICA CATORCE

CURVAS DE VALORACION
DE
CO₃Na₂ CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
1 N diluidos con 80 ml. de H₂O,
y 10 ml. de ClH también 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
0,1 N diluidos con 80 ml. de
H₂O, y 10 ml. de ClH también
0,1 N.



DATOS
RELATIVOS AL
NUMERO SIETE

Pardo amarillo	4,6
Amarillo verdoso	3,8
Gris violeta	3,0
4,25	
3,75	
4,4	
3,1	

TABLA XVI

Colores obtenidos con el indicador número SIETE en la valoración de CO_3Na_2 con ClH

pH	Color	Observaciones
Hasta 6.8	Pardo anaranjado	Disminuye su intensidad.
6.4	Pardo anaranjado	Disminución del anaranjado.
4.6	Pardo amarillento	
3.8	Amarillo verdoso	
3.0	Gris	Con tono violeta.
2.7	Amarillo brillante	
2.3	Rosado.	Desaparece el amarillo.
2.1	Púrpura	Se intensifica hasta pH 1.8.

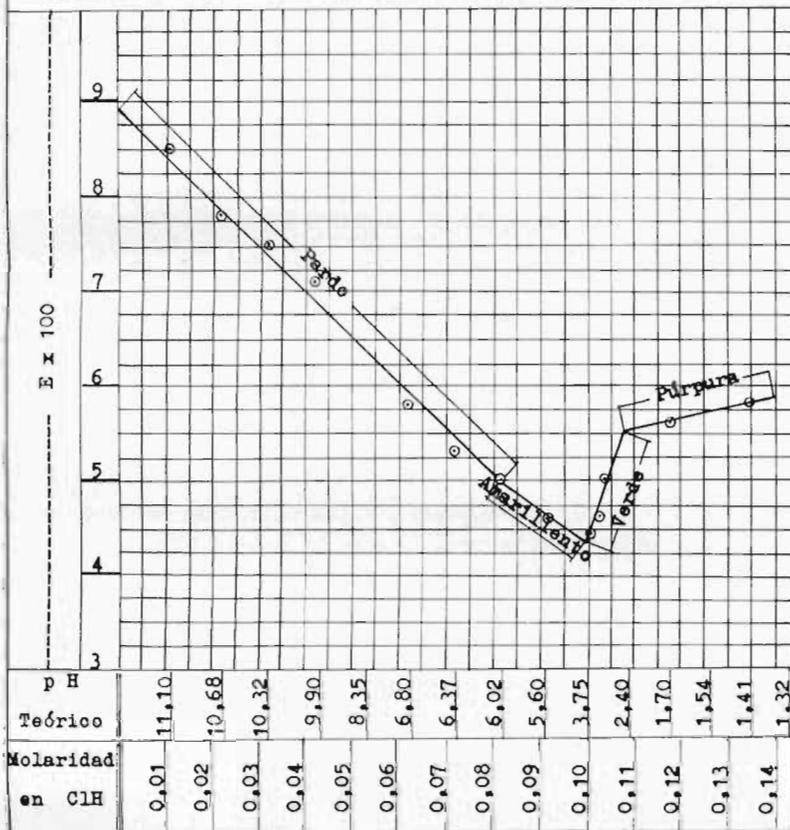
TABLA XVII

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en ClH añadido y del pH de la solución
Indicador número SIETE.

Ml. de ClH añadidos	M	Ex100	pH		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experimental		N.º	Color
0.0	0.000	8.9	11.62	11.38	Pardo		
1.0	0.011	8.5	11.10	10.86			
2.0	0.022	7.8	10.68	10.46			
3.0	0.032	7.5	10.32	10.10			
4.0	0.043	7.1	9.90	9.73			
5.0	0.053	6.5	8.35	8.35			
6.0	0.063	5.8	6.80	6.91	Amarillo	2	Azul
7.0	0.072	5.3	6.37	6.47			
8.0	0.082	5.0	6.02	6.14			
9.0	0.091	4.6	5.60	5.74			
9.7	0.097	—	5.00	5.10			
9.8	0.098	—	4.80	4.80			
9.9	0.099	—	4.50	4.50			
10.1	0.101	4.4	3.00	3.00			
10.2	0.102	—	2.70	2.70			
10.3	0.103	4.6	2.52	2.54			
10.4	0.104	5.0	2.49	2.56			
12.0	0.118	5.6	1.70	1.80	Violeta	7	Púrpura
13.0	0.125	5.6	1.54	1.65			
14.0	0.135	5.8	1.41	1.50			
15.0	0.143	5.8	1.32	1.40			

ABSORCIOMETRIA

INDICADOR NUMERO SIETE



GRAFICA QUINCE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XVII

Los valores de la absorbancia acusan también un descenso en la rama hasta aproximadamente pH 7, con un trazo distinto hasta 3,8, otra variación hacia 2,7 y finalmente la intensificación del violeta.

Todos los datos quedan reflejados en la tabla XVII y en las gráficas 14 y 15.

INDICADOR NUMERO OCHO

Composición:

20 ml. de rojo de alizarina (amarillo hasta pH 4 y rojo desde 6).

10 ml. de amarillo de alizarina (amarillo hasta pH 10,1 y violeta desde pH 12).

20 ml. de solución de rojo Congo (azul-violeta hasta pH 3 y rojo desde 5).

Deducciones previas:

Se puede esperar un color rojo inicial, más o menos influido por el violeta del segundo componente, que recibirá un color amarillo hacia pH 10, al desaparecer el violeta; el tono amarillento se intensificará desde pH 6 por la aportación del rojo de alizarina; hacia pH 5, una nueva desaparición de rojo, procedente del rojo Congo, dará un nuevo color, con aportación del azul violeta del rojo Congo. A pH 4 habrá una mezcla de dos amarillos con algo de rojo residual del rojo Congo y algo de azul violeta del mismo. El resultado será una derivación hacia los grises. Finalmente, en pH 3, la mezcla de verde y violeta dará necesariamente gris.

Estudio experimental:

Inicialmente el color es un rosa salmón fuerte que se debilita para quedar en rosado a pH 5,4. A partir de aquí, se resumen los valores en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

Colores obtenidos con el indicador número OCHO en la valoración de CO_3Na_2 con ClH .

pH	Color	Observaciones
Hasta 5.4	Rosa salmón.	Que se va debilitando.
5.4	Rosado	Muy débil.
5.0	Anaranjado brillante	
4.0	Amarillo sucio	
3.7	Incoloro	Con tono débilmente amarillo.
3.4	Gris amarillento	Mayor intensidad del amarillo.
desde 2.7	Gris azulado	Se va tiñendo de lila.

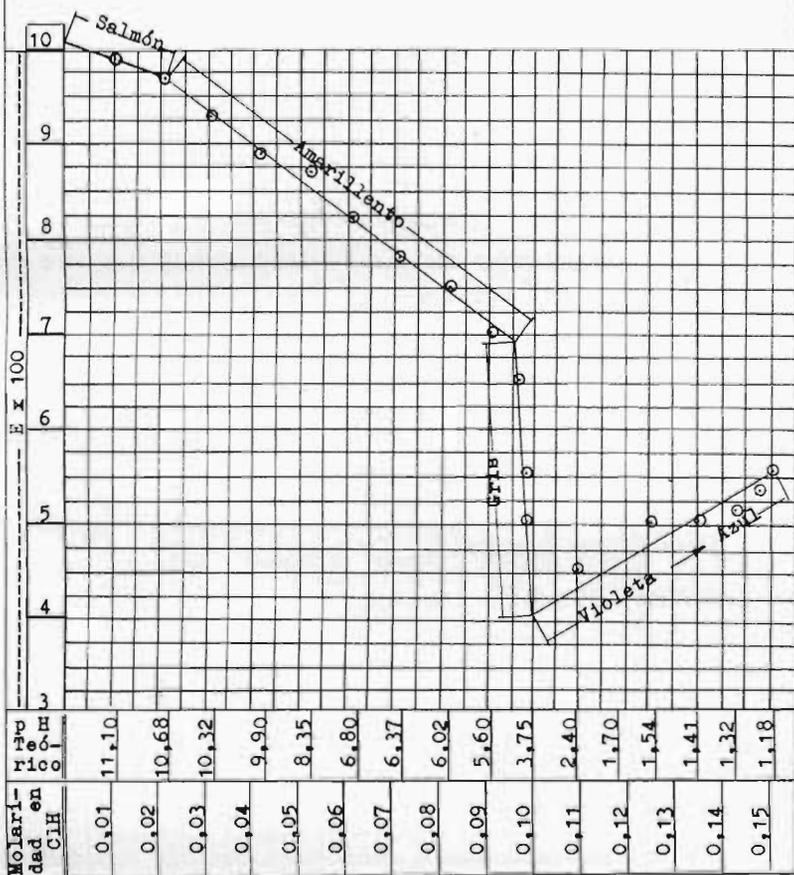
TABLA XIX

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en ClH añadido y del pH de la solución
Indicador número OCHO

Ml. de ClH añadidos	M	Ex100	pH		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experimental		N.º	Color
0.0	0.000	10.1	11.62	11.38	Salmón	3	Verde
1.0	0.011	9.9	11.10	10.86			
2.0	0.022	9.7	10.68	10.46			
3.0	0.032	9.3	10.32	10.10			
4.0	0.043	8.9	9.90	9.73			
5.0	0.053	8.7	8.35	8.35	Amarillos	2	Azul
6.0	0.063	8.2	6.80	6.80			
7.0	0.072	7.8	6.37	6.37			
8.0	0.082	7.5	6.02	6.14			
9.0	0.091	7.0	5.60	5.74	Grises	4	Verde
9.7	0.097	6.5	5.00	5.10			
9.8	0.098	5.5	4.80	4.80			
9.9	0.099	5.0	4.50	4.50	Gris-violeta	8	Rojo
10.1	0.101	—	3.00	3.00			
10.2	0.102	4.5	2.70	2.70			
10.3	0.103	—	2.52	2.54			
11.0	0.109	4.5	2.40	2.48	Azulado	8	Rojo
12.0	0.118	4.7	1.70	1.80			
13.0	0.125	5.0	1.54	1.65			
14.0	0.135	5.0	1.41	1.50			
15.0	0.143	5.1	1.32	1.40			
16.0	0.151	5.5	1.18	1.29			

ABSORCIOMETRIA

INDICADOR NUMERO OCHO



GRAFICA DIECISIETE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XIX

Absorciométricamente se acusa un cambio de absorbancia a un pH 10,1; sin embargo a simple vista no se aprecia el cambio de color.

Puede ser interesante el tono anaranjado brillante que adquiere a pH 5, para una valoración realizada desde medio ácido a medio alcalino.

A continuación se recogen los datos absorciométricos en la tabla XIX; las gráficas 16 y 17 corresponden a este indicador.

INDICADOR NUMERO NUEVE

Composición:

17 ml. de solución de azul de bromofenol, que vira del amarillo a pH 3, al azul a pH 4,6.

16 ml. de solución de amarillo de alizarina, que presenta color amarillo a pH 10,1 y violeta a pH 12.

17 ml. de solución de rojo Congo, que de azul-violeta a pH 3, pasa a rojo a pH 5.

Deducciones previas:

De acuerdo con los cambios de color de los componentes, sería de esperar un rojo violeta inicial que aclarase un poco hacia el amarillo al llegar a pH 5, ganando por tanto terreno el tono gris; hacia pH 4,6, se tendría que dejar sentir el azul del primer indicador sencillo, con aparición de tono pardo; al final quedaría una mezcla de azul, violeta y amarillo que bien pudiera entrar dentro de los grises.

Recogemos los virajes y variaciones que nos han proporcionado las experiencias en la tabla XX.

También para este indicador será preciso trabajar sobre fondo blanco y con buena luz para apreciar el tono gris amarillento del pH 3,8 y poderlo diferenciar del amarillo rosado y sobre todo del gris limpio. En las citadas condiciones, los cambios se ven muy bien.

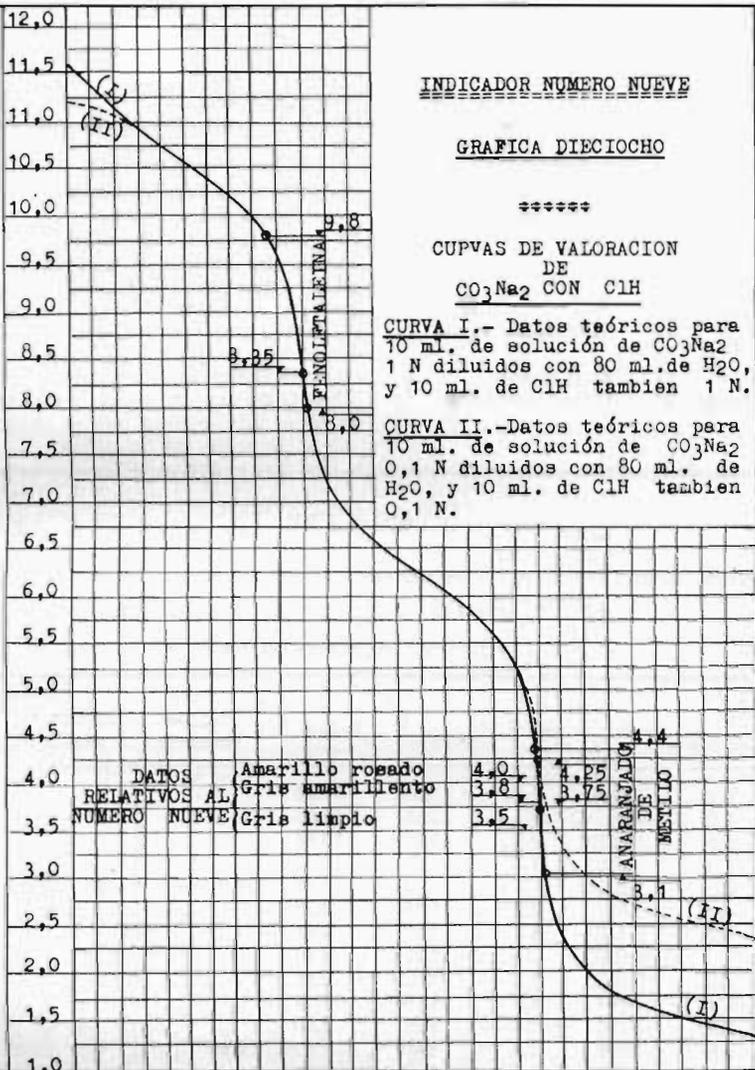
INDICADOR NUMERO NUEVE

GRAFICA DIECIOCHO

CUPVAS DE VALORACION
DE
 CO_3Na_2 CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
1 N diluidos con 80 ml. de H_2O ,
y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
0,1 N diluidos con 80 ml. de
 H_2O , y 10 ml. de ClH tambien
0,1 N.



DATOS RELATIVOS AL NUMERO NUEVE

Amarillo rosado	4,0
Gris amarillento	3,8
Gris limpio	3,5

ANARANJADO DE METILO

ML. ClH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CO_3Na_2 neutralizado	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140

TABLA XX

Colores obtenidos con el indicador número NUEVE en la valoración de CO_3Na_2 con CIH.

p H	Color	Observaciones
Hasta 5.5	Rosa salmón	Que va perdiendo intensidad.
5.5	Rosa sucio	Sigue hasta 4.5.
4.0	Amarillo rosado	No puede decirse que sea un anaranjado. Es una mezcla de amarillo y rosa sucio, pero con una clara percepción del tono amarillo.
3.8	Gris amarillento	En este punto aparece un tono gris, o mejor, ha desaparecido el rosa.
3.5	Gris limpio	Con un ligero tono azulado.
desde 3.0	Grises azulados	A partir de aquí, la solución va tomando tonos azul-violeta que se intensifican a expensas de los grises.

TABLA XXI

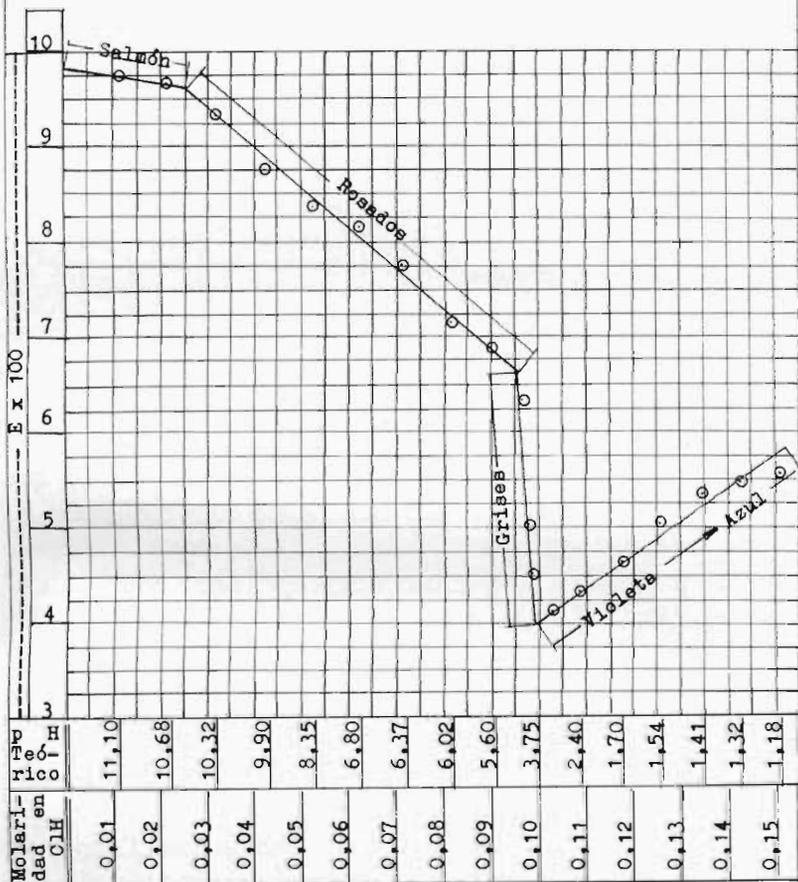
Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.

Indicador número NUEVE

Ml. de CIH añadidos	M	Ex100	p H		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experimental		N.º	Color
0,0	0,000	9,8	11,62	11,38	Salmón	3	Verde
1,0	0,011	9,7	11,10	10,86			
2,0	0,022	9,6	10,68	10,46			
3,0	0,032	9,3	10,32	10,10			
4,0	0,043	8,7	9,90	9,73			
5,0	0,053	8,3	8,35	8,35			
6,0	0,063	8,2	6,80	6,91			
7,0	0,072	7,7	6,37	6,47			
8,0	0,082	7,1	6,02	6,14			
9,0	0,091	6,8	5,60	5,74			
9,7	0,097	6,3	5,00	5,10	Gris	4	Verde
9,8	0,098	5,0	4,80	4,80			
9,9	0,099	4,5	4,50	4,50			
10,1	0,101	—	3,00	3,00	Grises		
10,2	0,102	—	2,70	2,70			
10,3	0,103	4,1	2,52	2,54	Violeta	7	Púrpura
11,0	0,109	4,3	2,40	2,48			
12,0	0,118	4,6	1,70	1,80			
13,0	0,125	5,0	1,54	1,65			
14,0	0,135	5,3	1,41	1,50			
15,0	0,143	5,4	1,32	1,40			
16,0	0,151	5,5	1,18	1,29			

A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO NUEVE



GRAFICA DIECINUEVE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XXI

A continuación se dan los datos de las determinaciones absorciométricas en la tabla XXI y se construyen las gráficas 18 y 19 relativas, respectivamente, a las tablas XX y XXI.

INDICADOR NUMERO DIEZ

Composición:

17 ml. de solución de bromofenol que vira del amarillo al azul para pH 3 y 4,6 respectivamente.

17 ml. de solución de rojo de alizarina, con cambio desde el amarillo a pH 4 al rojo en pH 6.

16 ml. de rojo Congo, azul violeta a pH 3 y rojo a pH 5.

Deducciones previas:

De acuerdo con los colores de transición de los componentes, en este indicador mixto, cabe esperar las siguientes mutaciones cromáticas:

Color rojo inicial, levemente teñido de azul. Desaparición del rojo a pH 6 y 5. Pérdida paulatina del azul desde pH 4,6, quedando un amarillo mezclado con azul-violeta cuya conjunción daría una tonalidad verdosa.

Estudio experimental:

Experimentalmente se ha observado lo resumido en la tabla XXII.

Se advierten diferencias muy fuertes entre los colores obtenidos y los que esperábamos. Podemos explicarlos por una débil aportación del tono azul correspondiente al rojo Congo, con preferencia del violeta que al combinarse con el amarillo y un resto de rojo, (este del r. de alizarina), nos llevan a los tonos grises.

INDICADOR NUMERO DIEZ

GRAFICA VEINTE

CURVAS DE VALORACION
DE
CO₃Na₂ CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
1 N diluidos con 80 ml. de H₂O,
y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
0,1 N diluidos con 80 ml. de
H₂O, y 10 ml. de ClH tambien
0,1 N.

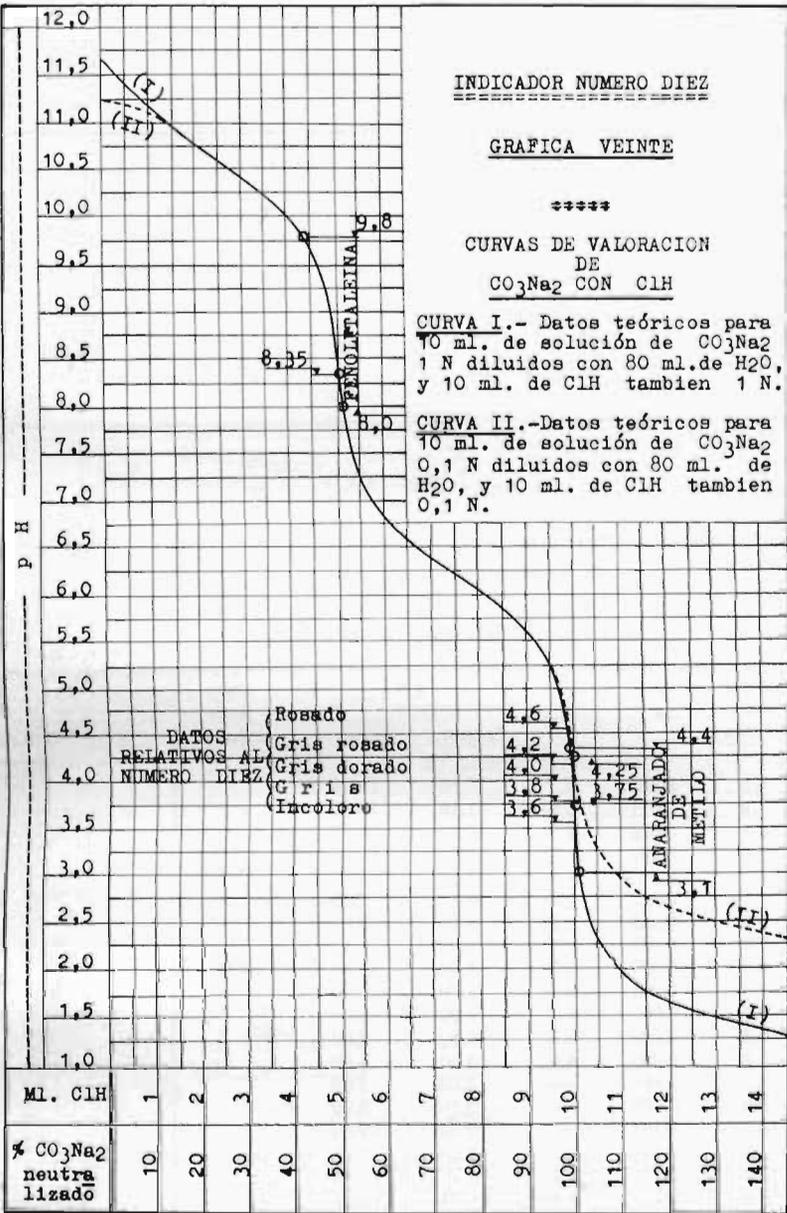


TABLA XXII

Colores obtenidos con el indicador número DIEZ en valoración de CO_3Na_2 con CIH.

pH	Color	Observaciones
Inicial	Púrpura	Se debilita el púrpura.
4.6	Rosado	
4.2	Gris rosado	Transición perfecta, sobre todo de 4.0 a 3.8.
4.0	Gris dorado	
3.8	Gris	
3.6	Gris azulado	

A partir de 3.6 se sigue manteniendo en los tonos grises pero sin poder diferenciar bien ninguno.

TABLA XXIII

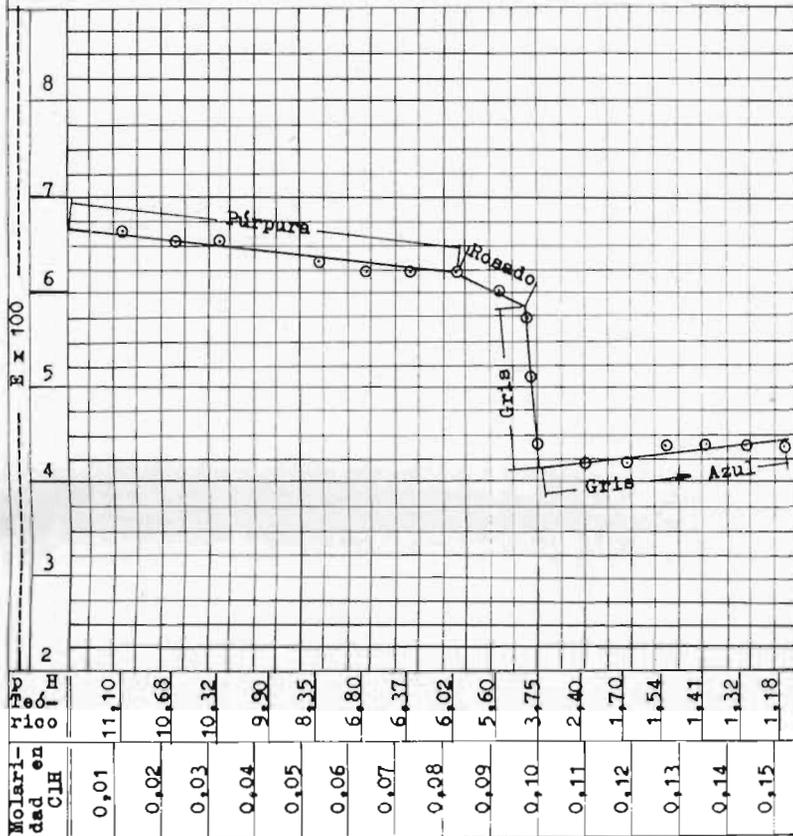
Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.

Indicador número DIEZ

Ml. de CIH añadidos	M	Ex 100	pH		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experimental		N.º	Color
0.0	0.000	6.7	11.62	11.38	Púrpura	3	Verde
1.0	0.011	6.6	11.10	10.86			
2.0	0.022	6.5	10.68	10.46			
3.0	0.032	6.5	10.32	10.10			
4.0	0.043	6.4	9.90	9.73			
5.0	0.053	6.3	8.35	8.35	Rosado	7	Púrpura
6.0	0.063	6.2	6.80	6.91			
7.0	0.072	6.2	6.37	6.47			
8.0	0.082	6.2	6.02	6.14	Gris	7	Púrpura
9.0	0.091	6.0	5.60	5.70			
9.7	0.097	5.7	5.00	5.10	Gris	7	Púrpura
9.8	0.098	5.1	4.80	4.80			
9.9	0.099	4.4	4.50	4.50	Gris	7	Púrpura
10.1	0.101	—	3.00	3.00			
10.2	0.102	—	2.70	2.70	Gris	7	Púrpura
10.3	0.103	—	2.52	2.54			
11.0	0.109	4.2	2.40	2.48	Azulado	7	Púrpura
12.0	0.118	4.2	1.70	1.80			
13.0	0.125	4.4	1.54	1.65	Azulado	7	Púrpura
14.0	0.135	4.4	1.41	1.50			
15.0	0.143	4.4	1.32	1.40	Azulado	7	Púrpura
16.0	0.151	4.4	1.18	1.29			

A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO DIEZ



GRAFICA VEINTIUNA

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XXIII

El absorciómetro no nos aporta más datos que los que acabamos de ver hasta aquí, pero sí la seguridad de que nuestro indicador es bueno, puesto que reduce considerablemente el intervalo de pH comparado con los indicadores de que disponíamos hasta ahora.

Esto lo vemos más claramente en la gráfica 20, trazada con los datos de la tabla XXII y con la gráfica 21, que recoge los valores de la tabla XXIII.

INDICADOR NUMERO ONCE

Composición:

20 ml. de verde de bromocresol (amarillo a pH 4 y azul a pH 5,6).

10 ml. de la solución de amarillo de alizarina (amarilla a pH 10,1 y violeta desde pH 12).

20 ml. de solución de rojo Congo (azul-violeta a pH 3 y rojo a pH 5).

Deducciones previas:

Las coloraciones previsibles con este indicador han de ser muy parecidas a las obtenidas con el número nueve, si bien los tonos azules del verde de bromocresol y del azul de bromofenol sean bastante distintos y el pH de viraje difiere también. Es decir, inicialmente se tendrá un color violeta azulado, más o menos grisáceo, según la contribución del azul y del amarillo, luego color amarillo más o menos modificado por el rojo, y, al final, amarillo sucio o gris amarillento.

Estudio experimental:

Se recogen los resultados prácticos en la tabla XXIV. Aunque podemos dar como muy bueno el viraje que se produce a pH 3,8, es necesario destacar más fuertemente, en este indicador, la zona 5,2 - 4,8 - 4,6, para valoraciones de ácido fosfórico en su primera acidez.

INDICADOR NUMERO ONCE

GRAFICA VEINTIDOS

CURVAS DE VALORACION
DE
 CO_3Na_2 CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
1 N diluidos con 80 ml. de H_2O ,
y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
0,1 N diluidos con 80 ml. de
 H_2O , y 10 ml. de ClH tambien
0,1 N.

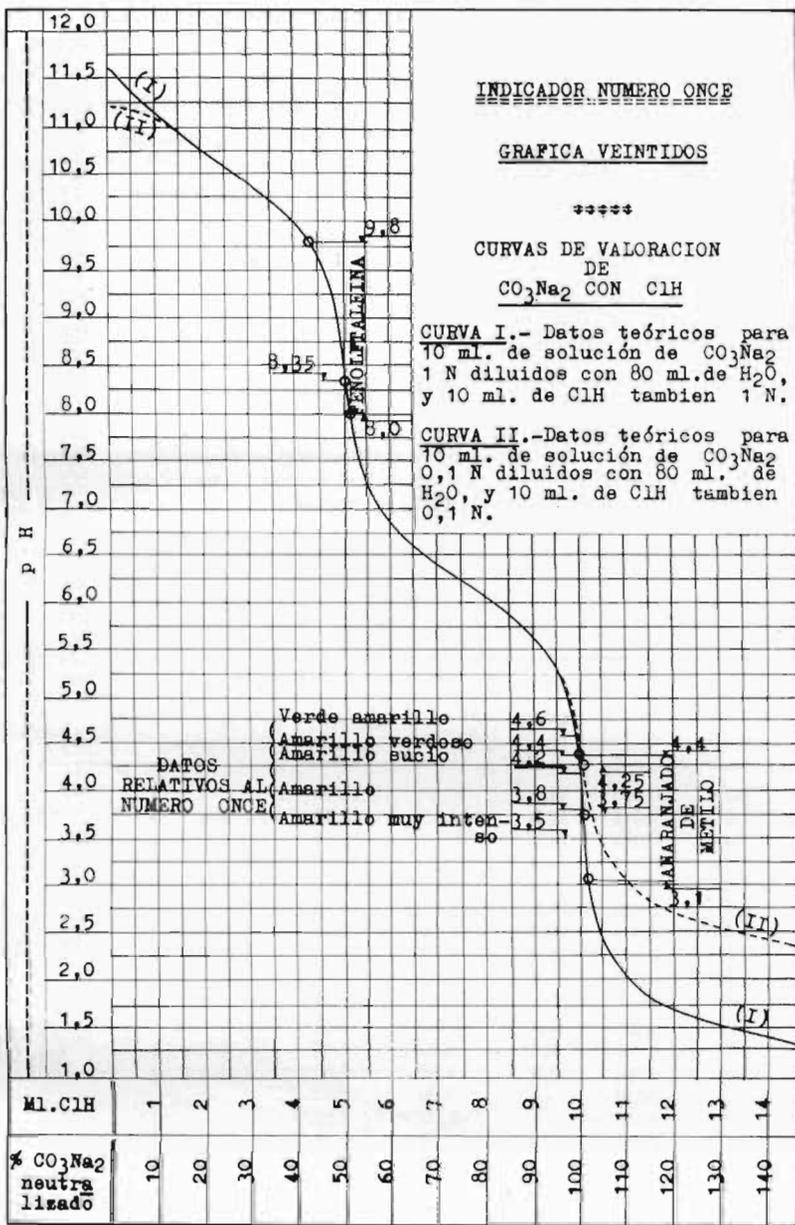


TABLA XXIV

Colores obtenidos con el indicador número ONCE en la valoración de CO_3Na_2 con ClH .

pH	Color	Observaciones
Inicial	Gris azulado	Con tono hacia violeta.
5.4	Azul violeta	Cambios muy netos.
5.2	Azul	
4.8	Azul verdoso	
4.6	Verde sucio	
4.4	Amarillo verdoso	
4.2	Amarillo sucio	Se aprecian bien.
3.8	Amarillo	
3.5	Amarillo sucio	

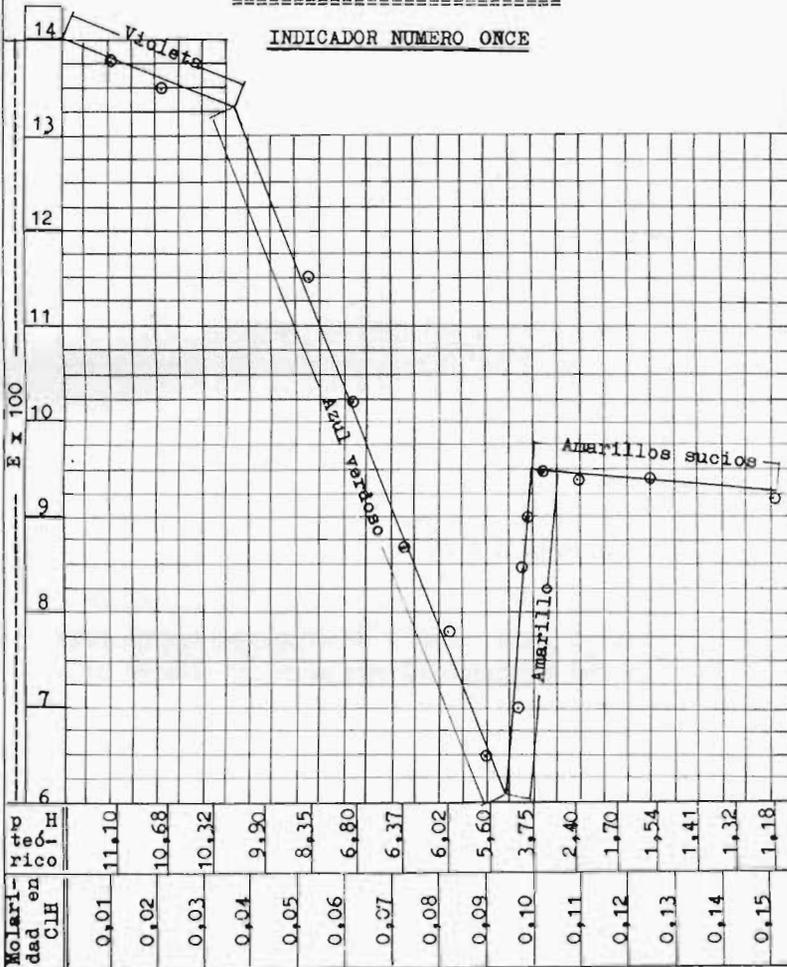
TABLA XXV

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en ClH añadidos y del pH de la solución.
Indicador número ONCE.

Ml. de ClH añadidos	M	Ex 100	pH		Color de la solución	Filtro	
			teórico	experimental		N.º	Color
0.0	0.000	14.0	11.62	11.38	Violeta	7	Púrpura
1.0	0.011	13.8	11.10	10.86			
2.0	0.022	13.5	10.68	10.46			
3.0	0.032	—	10.32	10.10			
4.0	0.043	—	9.90	9.73			
5.0	0.053	11.5	8.35	8.35	Azul	7	Púrpura
6.0	0.063	10.2	6.80	6.91			
7.0	0.072	8.7	6.37	6.47			
8.0	0.082	7.7	6.02	6.14			
9.0	0.091	6.5	5.60	5.74			
9.7	0.097	7.0	5.00	5.10	Verdoso Amarillo	2	Azul
9.8	0.098	8.4	4.80	4.80			
9.9	0.099	9.0	4.50	4.50			
10.1	0.101	—	3.00	3.00			
10.2	0.102	9.5	2.70	2.70			
10.3	0.103	—	2.52	2.54	Amarillo sucio	5	Pardo
11.0	0.109	9.5	2.40	2.48			
12.0	0.118	9.4	1.70	1.80			
13.0	0.125	9.4	1.54	1.65			
14.0	0.135	9.4	1.41	1.50			
15.0	0.143	9.4	1.32	1.40			
16.0	0.151	9.2	1.18	1.29			

ABSORCIOMETRIA

INDICADOR NUMERO ONCE



GRAFICA VEINTITRES

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XXV

En los datos absorciométricos destaca perfectamente un primer viraje (el del amarillo de alizarina), no perceptible al ojo, pero en cambio, no nos indican saltos bruscos en la zona 10,1 a 4, donde tenemos variaciones dentro de los verdes y amarillos muy apreciables a simple vista.

La tabla XXV y las gráficas números 22 y 23 completan el estudio de este indicador.

INDICADOR NUMERO DOCE

Composición:

17 ml. de solución de verde de bromocresol, con viraje del amarillo al azul, y pH 4 y 5,6 respectivamente.

17 ml. de solución de rojo de alizarina, amarilla a pH 4 y roja a pH 6.

16 ml. de solución de rojo Congo, que pasa de azul violeta para un pH = 3, a rojo para pH = 5.

Deducciones previas:

De acuerdo con la composición, podría deducirse la gama de colores que se presentarán a lo largo de nuestra valoración. Lo que dijimos del indicador número once con relación al número nueve, podría decirse de éste respecto al número diez. Violetas, grises y amarillos pueden esperarse, y se comprueba que se cumplen con bastante aproximación.

Estudio experimental:

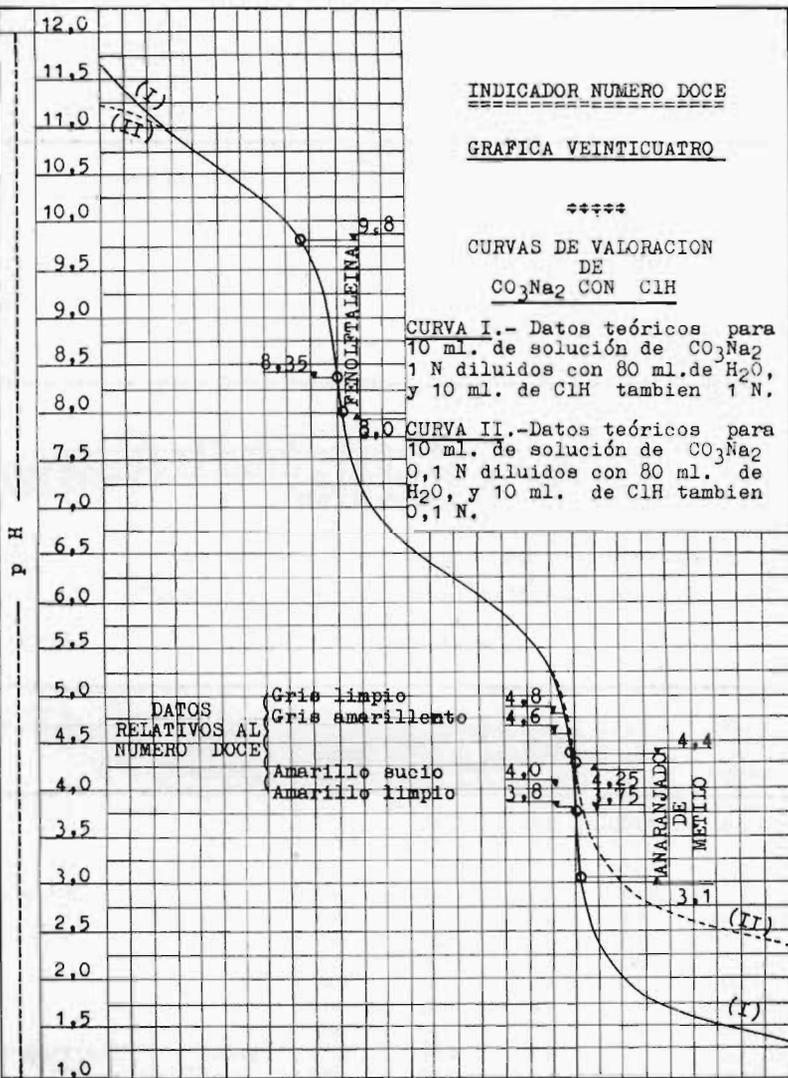
INDICADOR NUMERO DOCE
=====

GRAFICA VEINTICUATRO

CURVAS DE VALORACION
DE
 CO_3Na_2 CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
1 N diluidos con 80 ml. de H_2O ,
y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO_3Na_2
0,1 N diluidos con 80 ml. de
 H_2O , y 10 ml. de ClH tambien
0,1 N.



DATOS
RELATIVOS AL
NUMERO DOCE

- Gris limpio
- Gris amarillento
- Amarillo sucio
- Amarillo limpio

- 4.8
- 4.6
- 4.0
- 3.8
- 4.25
- 3.75

PANARANJADO
DE
METILO

ML. ClH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% CO_3Na_2 neutra lizado	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140

TABLA XXVI

Colores obtenidos con el indicador DOCE en la valoración de CO_3Na_2 con CIH.

pH	COLOR	Observaciones
Hasta 5.0	Violetas	Que pasan a lila.
4.8	Gris violeta	Virajes poco netos; sin embargo, a la inversa, de 4.6 a 4.8, resulta muy claro.
4.6	Gris amarillento	
4.0	Amarillo sucio	
3.8	Pardo	Que aclara.

TABLA XXVII

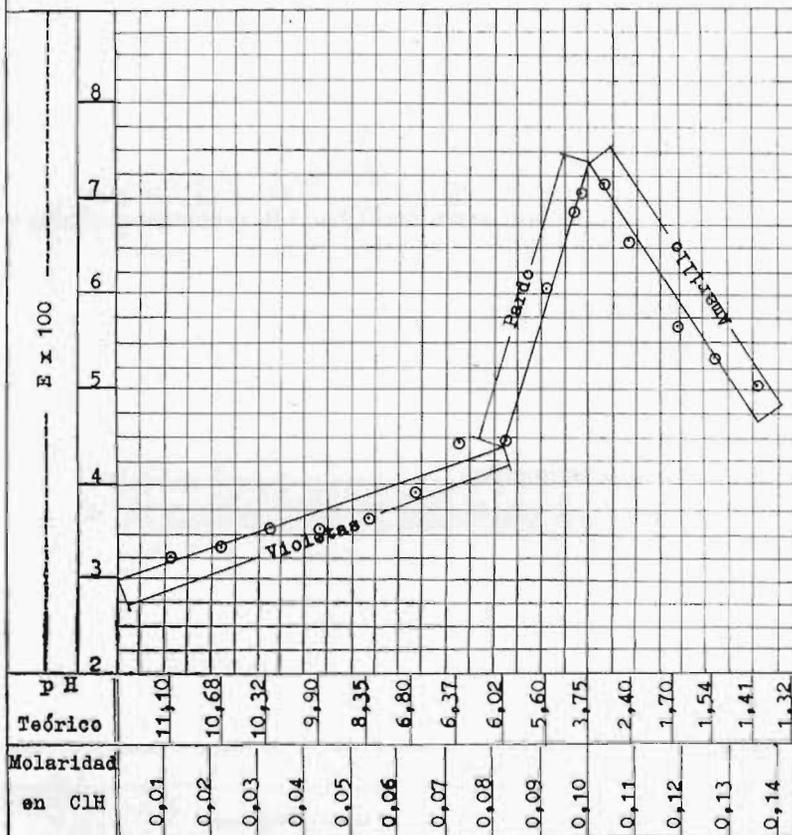
Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.

Indicador número DOCE.

Ml. de CIH añadidos	M	Ex100	pH		Color de la solución	Filtro	
			teórico	Experi- mental		N.º	Color
0.0	0.000	2.8	11.61	11.38	Violeta	7	Púrpura
1.0	0.011	3.2	11.10	10.86			
2.0	0.022	3.3	10.68	10.46			
3.0	0.032	3.5	10.32	10.10			
4.0	0.043	3.5	9.90	9.73			
5.0	0.053	3.6	8.35	8.35	Lila	7	Púrpura
6.0	0.063	3.9	6.80	6.91			
7.0	0.072	4.4	6.37	6.47			
8.0	0.082	4.4	6.02	6.14	Pardo	7	Púrpura
9.0	0.091	6.0	5.60	5.74			
9.7	0.097	6.8	5.00	5.10			
9.8	0.098	7.0	4.80	4.80			
9.9	0.099	—	4.50	4.50			
10.1	0.101	—	3.00	3.00	Amarillo	2	Azul
10.2	0.102	—	2.70	2.70			
10.3	0.103	7.1	2.52	2.54			
11.0	0.109	6.5	2.40	2.48			
12.0	0.118	6.1	1.70	1.80			
13.0	0.125	5.8	1.54	1.65			
14.0	0.135	5.5	1.41	1.50			

ABSORCIOMETRIA

INDICADOR NUMERO DOCE



GRAFICA VEINTICINCO

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XXVII

Los datos de la tabla anterior han sido llevados a la gráfica 24, en la que se aprecia el pequeño intervalo de pH. En la gráfica 25 que recoge las determinaciones absorciométricas, aparece un viraje hacia pH 6, que es el correspondiente al rojo de alizarina, viraje que no se aprecia en la práctica.

INDICADOR NUMERO TRECE

Composición:

25 ml. de solución de azul de bromofenol, amarillo a pH 4 y azul a pH 5,6.

10 ml. de solución de violeta de metilo, amarillo a pH 0,1 y violeta desde 3,2.

20 ml. de solución de rojo de cresol; este indicador tiene dos zonas de viraje, una entre pH 0,2 y 1,8, y colores del rojo al amarillo y otra entre pH 7,2 y 8,8 y colores del amarillo al rojo.

Deducciones previas:

Cabe esperar un rojo inicial que, desde pH 8,8 vaya virando hacia un amarillo hasta llegar a pH 7,2; a partir de 4,6 se intensificará el amarillo que se verá aún más reforzado desde pH 3,2.

Estudio experimental:

Los datos experimentales se han llevado a la siguiente tabla:

TABLA XXVIII

Colores obtenidos con el indicador número TRECE en la valoración de CO_3Na_2 con ClH.

pH	Color	Observaciones
Hasta 8.5	Púrpura	El tono es intenso.
8.35	Fresa	Con tono débil.
8.20	Rosa	Ha desaparecido el violeta.
8.00	Rosa	Muy débil.
7.50	Anaranjado	Fuerte.
7.25	Amarillo rosado	Débil aportación del rosa.
4.80	Amarillo dorado	
4.20	Amarillo sucio	
3.80	Amarillo sucio	Con mayor intensidad del gris.
3.50	Gris	Que se tiñe de violeta.

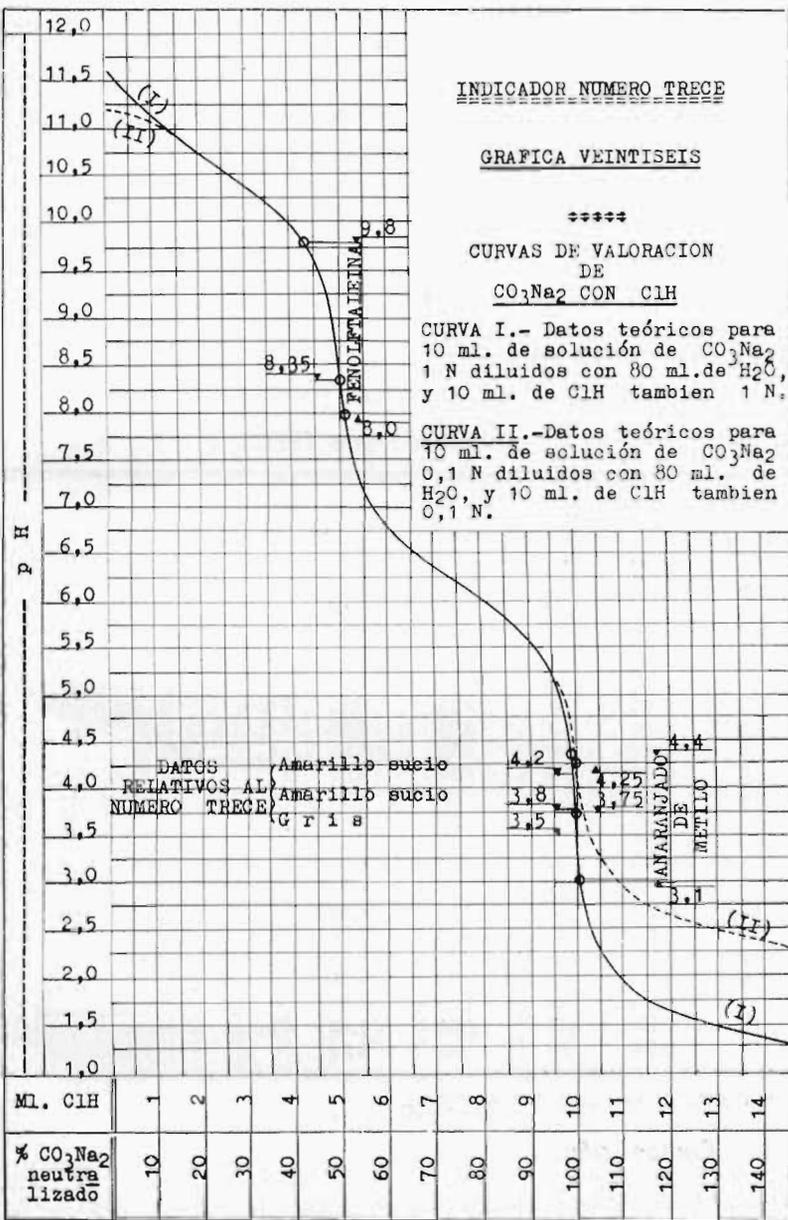
INDICADOR NUMERO TRECE

GRAFICA VEINTISEIS

CURVAS DE VALORACION
DE
CO₃Na₂ CON ClH

CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
1 N diluidos con 80 ml. de H₂O,
y 10 ml. de ClH tambien 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
0,1 N diluidos con 80 ml. de
H₂O, y 10 ml. de ClH tambien
0,1 N.



Este indicador tiene la zona del primer viraje de carbonatos poco neta, pero en cambio, es apreciable la de pH 8,35, más aún cuando la valoración se efectúa a la inversa. Esto podrá aplicarse a soluciones turbias o fuertemente coloreadas, ácidas, que se valoren con carbonato alcalino de concentración conocida.

La curva absorciométrica hace resaltar muy bien todos los cambios de color.

TABLA XXIX

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en ClH añadido y del pH de la solución.

Indicador número TRECE

Ml. de ClH añadidos	M	E x 100	pH		Color de la solución	Filtro	
			teórico	experimental		N.º	Color
0.0	0.000	8.7	11.62	11.38			
1.0	0.011	8.5	11.10	10.86			
2.0	0.022	8.3	10.68	10.46	Púrpura	3	Verde
3.0	0.032	8.0	10.32	10.10			
4.0	0.043	7.8	9.90	9.73			
4.8	0.051	7.5	9.12	8.97	Fresa	3	Verde
5.0	0.053	7.3	8.35	8.35			
6.0	0.063	7.0	6.80	6.91	Anaranjado	3	Verde
7.0	0.072	7.0	6.37	6.47			
8.0	0.082	7.1	6.02	6.14			
9.0	0.091	7.1	5.60	5.74			
9.5	0.095	7.7	5.30	5.42			
9.7	0.097	—	5.00	5.10	Amarillo	2	Azul
9.8	0.098	8.2	4.80	4.80			
9.9	0.099	—	4.50	4.50			
10.1	0.101	—	3.00	3.00	Gris		
10.2	0.102	8.3	2.70	2.70			
11.0	0.109	8.0	2.40	2.48			
12.0	0.118	7.2	1.70	1.80		7	Púrpura
13.0	0.125	6.8	1.54	1.65	Violeta		
14.0	0.135	6.3	1.41	1.50			

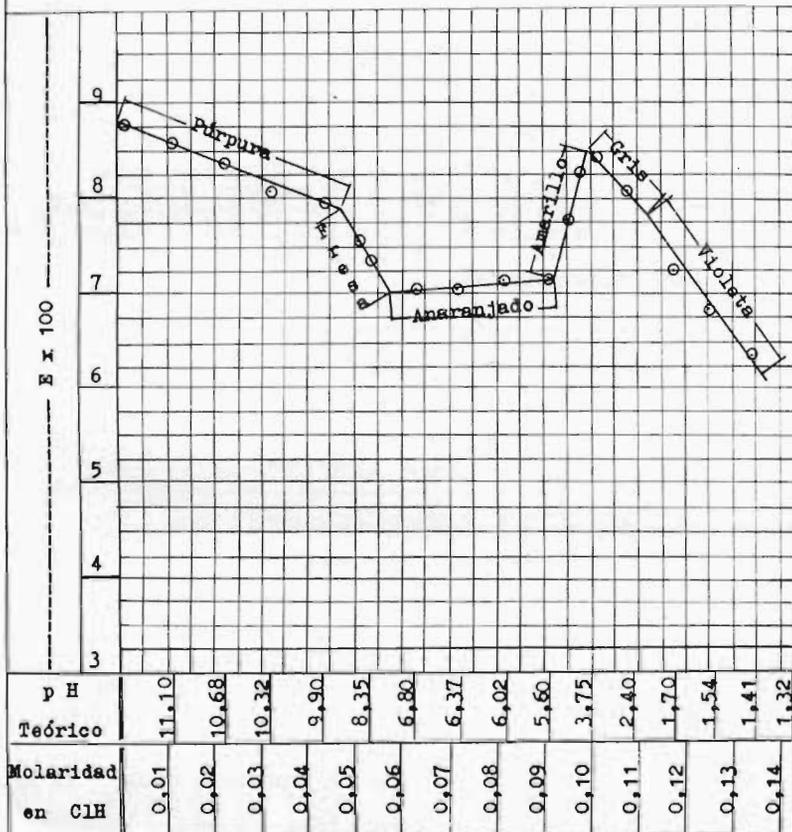
INDICADOR NUMERO CATORCE

Composición:

16 ml. de solución de rojo de cresol (con colores rojo a amarillo en el intervalo de pH 0,2 a 1,8 y amarillo a rojo en el intervalo de pH 7,2 a 8,8).

ABSORCIOMETRIA

INDICADOR NUMERO TRECE



GRAFICA VEINTISIETE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XXIX

20 ml. de solución de rojo de metilo (roja a pH 4,2 y amarilla a 6,3).

4 ml. de solución de azul de metileno (color de fondo).

Deducciones previas:

De acuerdo con los colores y zonas de pH que acabamos de indicar para los tres componentes de nuestro indicador mixto, deben producirse los siguientes cambios de color:

Inicialmente violeta rojizo que comenzará a perder rojo de pH 8,8 a 7,2, a favor del amarillo, pasando por distintos verdes y amarillos, hasta pH 4,2; en este punto vuelve a aparecer el rojo dando colores rosados; a pH menor que 1,8, el rojo habrá de intensificarse.

Estudio experimental:

Las valoraciones han conducido a los resultados expresados en la tabla XXX, que se ciñen bastante bien a lo previsible.

TABLA XXX

Colores obtenidos con el indicador número CATORCE en la valoración de CO_3Na_2 con ClH .

pH	Color	Observaciones
Hasta 8,8	Violeta	Que va disminuyendo en intensidad.
8,60	Gris violeta	Son perfectamente apreciables los tonos gris violeta y violeta verdoso.
8,35	Verdoso	
8,25	Verde	Que decrece hasta llegar a pH 4,90.
4,90	Amarillo	Con tono verdoso.
4,70	Amarillo	Con muy ligero tono rosado.
4,00	Amarillo dorado	
3,80	Rosa	Hacia fresa.
3,65	Fresa	Que se intensifica a partir de aquí.

Este indicador reúne en uno solo las dos transiciones de la valoración de carbonatos: pH 8,35 por un lado y pH entre 4,25 y 3,75 por otro, según puede apreciarse en la curva de valoración (gráfica 28). Permite pues hacer determinaciones de mezclas de

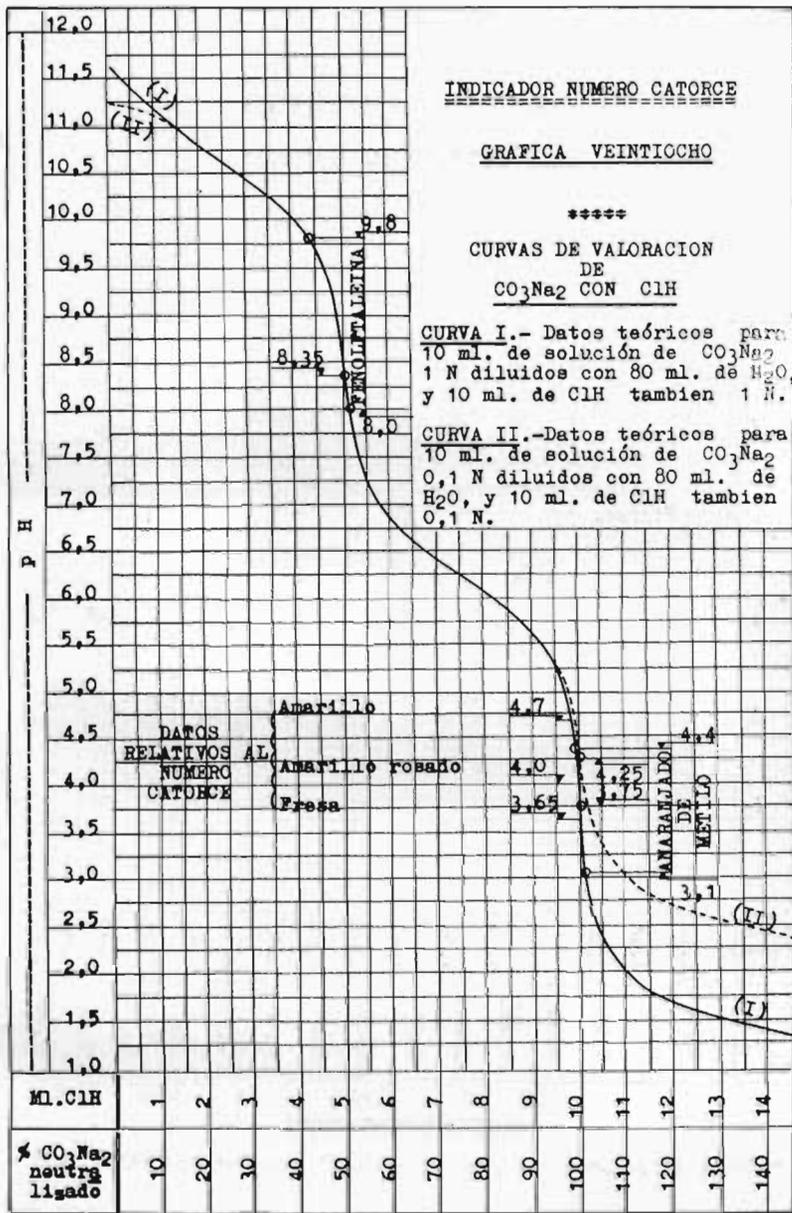
INDICADOR NUMERO CATORCE

GRAFICA VEINTIOCHO

CURVAS DE VALORACION
DE
CO₃Na₂ CON ClH

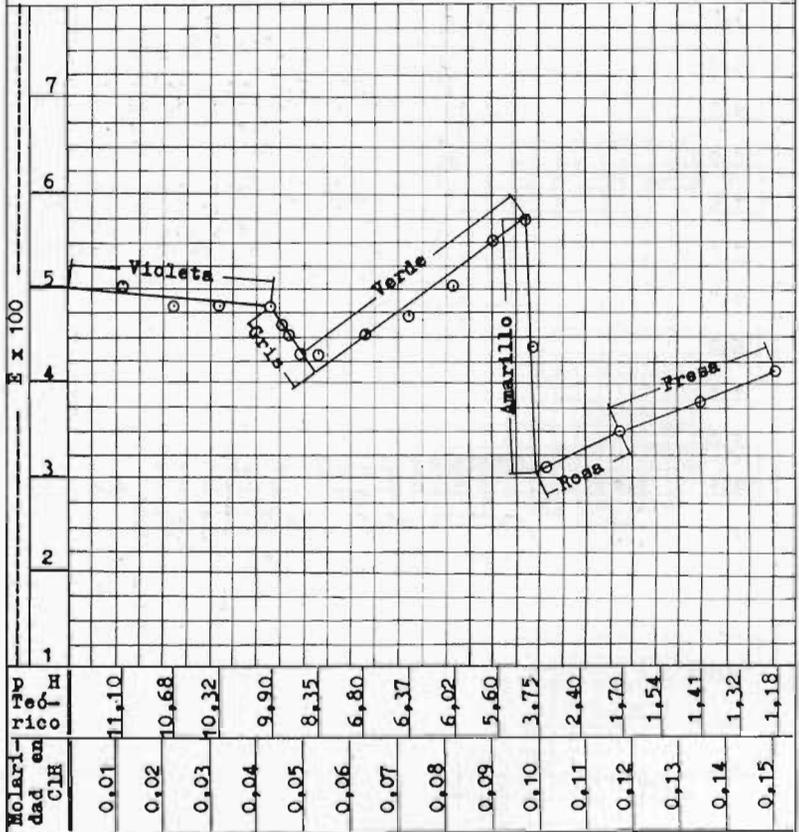
CURVA I.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
1 N diluidos con 80 ml. de H₂O,
y 10 ml. de ClH también 1 N.

CURVA II.- Datos teóricos para
10 ml. de solución de CO₃Na₂
0,1 N diluidos con 80 ml. de
H₂O, y 10 ml. de ClH también
0,1 N.



A B S O R C I O M E T R I A

INDICADOR NUMERO CATORCE



GRAFICA VEINTINUEVE

Trazada de acuerdo con los datos que figuran en la TABLA XXXI

carbonatos y bicarbonatos de acuerdo con lo que veremos más adelante, en el capítulo de aplicaciones.

Por el momento sólo diremos que es enteramente satisfactorio y que los datos absorciométricos coinciden con lo dicho anteriormente según se ve en la tabla XXXI, y mejor aún, en la gráfica 29 donde se aprecian las distintas ramas correspondientes a otros tantos colores, y los cambios bastante bruscos en las pendientes de dicha gráfica que nos marcan puntos de viraje.

TABLA XXXI

Datos absorciométricos: Absorbancia en función de la molaridad en CIH añadido y del pH de la solución.

Indicador número CATORCE

Ml. de CIH añadidos	M	Ex100	pH		Color de la solución	Filtro	
			Teórico	Experi- mental		N.º	Color
0.0	0.000	5.0	11,62	11,38			
1.0	0.011	5.0	11,10	10,86			
2.0	0.022	4.8	10,68	10,46	Violetas	7	Púrpura
3.0	0.032	4.8	10,32	10,10			
4.0	0.043	4.8	9,90	9,73			
4.2	0.045	4.6	9,78	9,60			
4.4	0.047	4.5	9,63	9,52			
4.6	0.049	4.3	9,43	9,27	Grises	7	Púrpura
4.8	0.051	4.1	9,12	8,97			
5.0	0.053	4.3	8,35	8,35			
6.0	0.063	4.5	6,80	6,91			
7.0	0.072	4.7	6,37	6,47	Verde	7	Púrpura
8.0	0.082	5.0	6,02	6,14			
9.0	0.091	5,5	5,60	5,74			
9.7	0.097	—	5,00	5,10			
9.8	0.098	5,7	4,80	4,80	Amarillos	2	Azul
9.9	0.099	4,4	4,50	4,50			
10.1	0.101	—	3,00	3,00	Rosa		
10.2	0.102	3,1	2,70	2,70			
12.0	0.118	3,5	1,70	1,80		3	Verde
14.0	0.135	3,8	1,41	1,50			
16.0	0.151	4,1	1,18	1,29	Fresa		

D.—Errores de valoración.

Debido a que los indicadores que proponemos son mezclas de tres sustancias, cada una de las cuales tiene su constante de disociación, lo que supone una complicación para los cálculos

y que por otra parte sería necesario que no hubiera interacción entre los componentes, nos limitaremos aquí a un cálculo de error relativo de valoración según la teoría expuesta por Kolthoff. (39).

Habremos de considerar dos zonas: a) las proximidades del primer punto final que corresponde a un pH 8,35 y b) las del segundo punto final que tomamos como 3,75 cuando se trate de valoración en concentraciones finales 0,1 N.

La primera nos interesa solamente para los indicadores números 13 y 14 y la segunda para todos ellos.

a) En este caso, veamos lo que ocurre a $\text{pH} < 8,35$ y a $\text{pH} > 8,35$.

Para un $\text{pH} < 8,35$, una parte del bicarbonato ha pasado a ácido carbónico; tenemos pues, en la solución, CO_3H^- y CO_3H_2 . La concentración total del ácido carbónico ha de ser calculada con la primera constante de ionización de dicho ácido.

$$[\text{CO}_3\text{H}_2]_{\text{t}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3\text{H}^-]}{K_1}$$

Esta cantidad incluye el ácido carbónico que se debe a la hidrólisis del bicarbonato presente; de acuerdo con la ecuación $2 \text{CO}_3\text{H}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{H}_2 + \text{CO}_3^{=}$, las concentraciones de carbonato y de ácido carbónico formado son equivalentes.

La concentración de carbonato puede ser calculada a partir de la segunda constante de ionización:

$$[\text{CO}_3^{=}] = \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-]}{[\text{H}^+]} K_2$$

Por tanto, la concentración de ácido carbónico debida a la hidrólisis será también:

$$[\text{CO}_3\text{H}_2]_{\text{h}} = \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-]}{[\text{H}^+]} K_2$$

y habrá de ser restada de la concentración de ácido carbónico total.

La concentración de ácido carbónico que se ha valorado indebidamente es entonces:

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3\text{H}^-]}{K_1} - \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-] K_2}{[\text{H}^+]}$$

y referido al carbonato que hay en la solución, el tanto por ciento de error será:

$$\text{error \%} = \left[\frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3\text{H}^-]}{K_1} - \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-] K_2}{[\text{H}^+]} \right] \frac{100}{[\text{CO}_3^{=}]}$$

(1)

Si la valoración se da por finalizada a $\text{pH} > 8,35$, nos queda una cantidad de CO_3Na_2 que no ha pasado aún a bicarbonato. Procediendo de un modo semejante a lo que hemos hecho más arriba, tendremos aquí una concentración de ión carbonato que calcularemos según:

$$[\text{CO}_3^{=}]_t = \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-] K_2}{[\text{H}^+]}$$

Como algo de este carbonato proviene de la hidrólisis del bicarbonato y dado que la cantidad de aquél es equivalente a la del ácido carbónico libre, podemos escribir:

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = [\text{CO}_3^{=}]_h = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3\text{H}^-]}{K_1}$$

Restando este valor del total, la concentración de carbonato que permanece sin valorar será:

$$[\text{CO}_3^{=}] = [\text{CO}_3^{=}]_t - [\text{CO}_3^{=}]_h = \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-] K_2}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3\text{H}^-]}{K_1}$$

fórmula que expresa el error absoluto. Este referido a la concentración de carbonato y dado en tanto por ciento será:

$$\text{Error \%} = \left[\frac{[\text{CO}_3\text{H}^-] K_2}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3\text{H}^-]}{K_1} \right] \frac{100}{[\text{CO}_3^{=}]}$$

(2)

b) En la zona de $\text{pH} > 3,75$, aplicando la fórmula de Kolthoff para sales de ácido débil y base fuerte, dada en la obra ya citada, tendremos:

$$\text{error \%} = 100 - \frac{100 [\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]} \quad (3)$$

Los valores hallados con esta fórmula coinciden, con los cálculos hechos considerando la presencia de una solución reguladora (carbonato / bicarbonato) donde

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

y por lo tanto:

$$\text{error \%} = K_1 \frac{100 - x}{x} \quad (4)$$

Finalmente, cuando estamos en $\text{pH} < 3,75$, tenemos un exceso de hidrogeniones, aportados por el CIH añadido en demasía y nos encontramos en el caso de un ácido fuerte. Si llamamos $[\text{H}^+]$ al exceso de hidrogeniones, n a la normalidad del carbonato a valorar, y V al volumen del mismo tomado para la valoración, aplicada la fórmula dada por el mismo autor, podemos escribir.

$$\text{error \%} = \frac{[\text{H}^+] \times 100}{n V} \cdot 100 \quad (5)$$

siendo el primer 100 los mililitros de solución que hay al final de la valoración y el segundo, el correspondiente a 100 equivalentes de carbonato.

Resumimos a continuación los valores de errores para distintos pH en los que hallamos puntos de viraje al estudiar los distintos indicadores:

pH	8,80	%	error	=	— 3,50	} Cálculos hechos con la fórmula. (2).
pH	8,60	%	error	=	— 1,78	
pH	8,50	%	error	=	— 1,00	
pH	8,25	%	error	=	+ 0,60	} Cálculos hechos con la fórmula (1).
pH	8,20	%	error	=	+ 1,00	
pH	4,90	%	error	=	— 2,35	
pH	4,80	%	error	=	— 1,95	} Cálculos hechos con las fórmulas (3) y (4).
pH	4,70	%	error	=	— 1,50	
pH	4,60	%	error	=	— 1,25	
pH	4,50	%	error	=	— 1,00	
pH	4,40	%	error	=	— 0,88	
pH	4,30	%	error	=	— 0,69	
pH	4,20	%	error	=	— 0,50	
pH	4,10	%	error	=	— 0,44	
pH	4,00	%	error	=	— 0,30	
pH	3,90	%	error	=	— 0,24	
pH	3,80	%	error	=	— 0,20	} Cálculos hechos con la fórmula (5).
pH	3,70	%	error	=	+ 0,05	
pH	3,60	%	error	=	+ 0,10	
pH	3,50	%	error	=	+ 0,15	
pH	3,40	%	error	=	+ 0,20	
pH	3,30	%	error	=	+ 0,40	
pH	3,20	%	error	=	+ 0,80	
pH	3,00	%	error	=	+ 1,00	

Estos errores se recogen, más adelante, en el Cuadro Resumen.

IV

APLICACIONES A CASOS PRACTICOS

Se han aplicado los anteriores indicadores a valoraciones que se presentan comúnmente, tanto en las prácticas docentes de laboratorio como en la industria.

Ya hemos visto en el estudio que hemos llevado a cabo hasta aquí, como para carbonatos alcalinos todos los nuevos indicadores propuestos son aplicables, con reducción del intervalo de pH, por lo que se cometen menores errores.

Hemos aplicado estos indicadores a valoraciones de mezclas de carbonatos y bicarbonatos y de carbonatos e hidróxidos alcalinos; a valoraciones de la acidez de soluciones fuertemente coloreadas, tal como un ácido sulfúrico sucio, como suele presentarse en ciertas industrias; a valoraciones del ácido fosfórico, y a la determinación de la acidez de algunos aceites minerales y vegetales.

A.—Mezcla de Carbonatos y Bicarbonatos alcalinos.

Para este caso hemos estudiado con todo detenimiento el indicador número catorce, porque según vimos, presentaba la particularidad de dos virajes muy concretos, uno en la zona de pH 3,75 a 4,25 y otro en la de pH 8,35, permitiendo así, la valoración de la mezcla con un sólo indicador en lugar de dos como corrientemente es usual en estos casos.

Hemos aplicado los dos métodos clásicos, de Winkler y de Warder, y tanto en aquél, con adición de Cl_2Ba , como en el segundo sin adición de cloruro de bario, la coincidencia de los valores hallados ha sido total.

Nos ha interesado muy particularmente el estudio de soluciones con distintas proporciones de carbonato y de bicarbonato, preocupación que ya hemos encontrado en la literatura extranjera (41), para poder dar alguna explicación a los errores que vienen dándose en las prácticas de laboratorio, además de las ya conocidas y remediadas, en cuanto se puede, como son la influencia del CO_2 en los líquidos utilizados, la cual es, en ocasiones, grande por el elevado número de alumnos que trabajan en la misma sala, como también lo es la de los vapores de amoníaco o de ácido clorhídrico, corrientes en los laboratorios de análisis.

Nuestros ensayos han sido realizados con una solución de carbonato sódico 0,93 normal, riqueza 49,29 gramos por litro, y otra de bicarbonato sódico 0,9594 normal y 80,6 gramos por litro.

El procedimiento operatorio seguido es el consignado por S. Arribas en sus "Prácticas de Química Analítica Cuantitativa" (42).

TABLA XXXII

Datos de valoración de mezclas de carbonato y bicarbonato sódico en distintas proporciones

CO ₃ Na ₂		CO ₃ HNa		CO ₃ Na ₂ / CO ₃ HNa		CIH añadido		Valores hallados (gramos)		% Errores				
ml.	gramos	ml.	gramos	meq.	meq.	gramos	meq.	V ml.	V' ml.	V' - 2V ml.	CO ₃ HNa	CO ₃ Na ₂	CO ₃ HNa	CO ₃ Na ₂
10	0.4929	9.3	1.0	0.0806	0.96	6.10	9.68	4.35	9.75	1.05	0.4973	0.0932	—	1.13
"	"	"	1.5	0.1209	1.44	3.08	6.45	4.35	10.20	1.50	0.4873	0.1332	—	1.13
"	"	"	2.0	0.1612	1.92	3.05	4.84	4.35	10.65	1.95	0.4873	0.1731	—	1.13
"	"	"	2.5	0.2015	2.40	2.44	3.87	4.35	11.10	2.40	0.4873	0.2130	—	1.13
"	"	"	3.0	0.2418	2.88	2.04	3.23	4.35	11.55	2.85	0.4873	0.2530	—	1.13
"	"	"	3.5	0.2821	3.36	1.74	2.76	4.40	12.05	3.25	0.4929	0.2865	—	0.00
"	"	"	4.0	0.3224	3.84	1.52	2.42	4.40	12.50	3.70	0.4929	0.3285	—	0.00
"	"	"	4.5	0.3627	4.32	1.36	2.15	4.40	13.00	4.15	0.4929	0.3684	—	0.00
"	"	"	5.0	0.4030	4.80	1.22	1.93	4.40	13.40	4.60	0.4929	0.4083	—	0.00
"	"	"	5.5	0.4433	5.28	1.10	1.76	4.40	13.45	4.60	0.4929	0.4262	—	0.00
"	"	"	6.0	0.4836	5.76	1.020	1.61	4.40	14.20	5.40	0.4929	0.4844	—	0.00
"	"	"	7.0	0.5642	6.72	0.813	1.38	4.40	15.15	6.35	0.4929	0.5635	—	0.20
"	"	"	8.0	0.6448	7.68	0.764	1.21	4.45	16.10	7.20	0.4985	0.6391	+	1.13
"	"	"	9.0	0.7254	8.64	0.679	1.07	4.45	17.00	8.10	0.4985	0.7190	+	1.13
"	"	"	10.0	0.8060	9.60	0.611	0.97	4.50	18.00	9.00	0.5041	0.7989	+	2.27
"	"	"	12.0	0.9672	11.52	0.509	0.81	4.50	19.75	10.75	0.5041	0.927	+	2.27
"	"	"	14.0	1.1284	13.44	0.436	0.69	4.50	21.55	12.55	0.5041	1.1141	+	2.27
"	"	"	16.0	1.2896	15.36	0.384	0.61	4.55	23.40	14.30	0.5097	1.2694	+	3.40
"	"	"	18.0	1.4508	17.28	0.340	0.54	4.55	25.15	16.05	0.5097	1.4336	+	3.40
"	"	"	20.0	1.6120	19.20	0.305	0.48	4.55	26.90	17.80	0.5097	1.5894	+	3.40

TABLA XXXIII

Datos de valoraciones de mezclas de carbonato e hidróxido sódico en distintas proporciones:

CO ₃ Na ₂		NaOH		CO ₃ Na ₂ / NaOH		CIH añadido		Valores hallados, [gramos]			% Errores		
ml.	gramos	ml.	gramos	meq.	gramos	meq.	V' ml.	V ml.	V-V' ml.	CO ₃ Na ₂	NaOH	CO ₃ Na ₂	NaOH
10	0,9252	17,46	0,3109	7,77	2,97	2,24	6,80	13,10	6,30	0,9184	0,3210	—	0,73
"	"	"	0,3731	9,32	2,47	1,87	6,80	14,30	7,50	0,9184	0,3822	—	0,73
"	"	"	0,4353	10,88	2,21	1,60	6,80	15,50	8,70	0,9184	0,4434	—	0,73
"	"	"	0,4974	12,44	1,86	1,40	6,80	16,70	9,90	0,9184	0,5045	—	0,73
"	"	"	0,5596	13,99	1,65	1,25	6,80	17,90	11,10	0,9184	0,5657	—	0,73
"	"	"	0,6218	15,55	1,48	1,18	6,85	19,10	12,25	0,9252	0,6245	0,00	0,43
"	"	"	0,6840	17,10	1,35	1,02	6,85	20,25	13,40	0,9252	0,6830	0,00	0,14
"	"	"	0,7462	18,65	1,23	0,93	6,85	21,45	14,60	0,9252	0,7411	0,00	0,68
"	"	"	0,8084	20,21	1,14	0,86	6,85	22,60	15,75	0,9252	0,8027	0,00	0,83
"	"	"	0,8705	21,76	1,06	0,80	6,85	23,80	16,95	0,9252	0,8620	0,00	0,98
"	"	"	0,9327	23,32	0,99	0,75	6,85	24,95	18,10	0,9252	0,9225	0,00	1,09
"	"	"	0,9949	24,87	0,92	0,70	6,85	26,20	19,25	0,9252	0,9821	0,00	1,13
"	"	"	1,0571	26,43	0,87	0,66	6,85	27,35	20,50	0,9252	1,0448	0,00	1,16
"	"	"	1,1193	27,98	0,82	0,62	6,85	28,55	21,70	0,9252	1,1060	0,00	1,19
"	"	"	1,1781	29,54	0,78	0,59	6,85	29,65	22,80	0,9252	1,1620	0,00	1,36
"	"	"	1,2436	31,09	0,73	0,56	6,90	30,90	24,00	0,9319	1,2232	+ 0,73	1,64
"	"	"	1,3680	34,20	0,67	0,51	6,90	33,25	26,35	0,9319	1,3430	+ 0,73	1,82
"	"	"	1,4923	37,31	0,62	0,47	6,90	35,60	28,70	0,9319	1,4628	+ 0,73	1,98
"	"	"	1,6167	40,42	0,57	0,43	6,90	37,90	31,00	0,9319	1,5800	+ 0,73	2,27
"	"	"	1,7411	43,53	0,53	0,40	6,95	40,30	33,35	0,9387	1,6998	+ 1,46	2,37
"	"	"	1,8654	46,64	0,48	0,37	6,95	42,65	35,70	0,9387	1,8195	+ 1,46	2,47
"	"	"	2,1763	54,40	0,42	0,32	6,95	48,45	41,50	0,9387	2,1152	+ 1,46	2,80
"	"	"	2,4872	62,18	0,37	0,28	7,00	54,20	47,20	0,9455	2,4057	+ 2,18	3,27

Todos los datos han quedado recogidos en la tabla XXXII. La vista de los errores nos lleva a considerar la necesidad de tener en cuenta las distintas proporciones en que, en un problema o en un caso práctico se encuentren estos componentes, detalle que influye fuertemente en los resultados, según puede deducirse de la consideración de las columnas 2.^a, 5.^a, 7.^a, 8.^a, 12.^a, 13.^a, 14.^a y 15.^a, de la tabla; de ellas se infiere que si se quieren tener errores mínimos, la relación (carbonatos / bicarbonatos) ha de ser próxima a la unidad.

B. Mezclas de Carbonatos e Hidróxidos alcalinos:

De la misma manera que en A se han determinado los contenidos en carbonatos y bicarbonatos en mezclas de ambos, se han valorado aquí mezclas de carbonato e hidróxido sódico empleando el indicador número catorce.

Como antes, el viraje gris verdoso corresponde a un pH 8,35 y sustituye ventajosamente la fenolftaleína, y el viraje a rosa-fresa se encuentra en la zona de pH 3,75-4,25, según concentraciones, y da los valores correspondientes a los que se obtienen con el anaranjado de metilo.

También aquí se han seguido las normas establecidas por S. Arribas en el citado cuaderno de prácticas. (43).

Hemos recogido los datos en la tabla XXXIII, y, como en A, se ve, en las columnas de errores, la conveniencia, para conseguir errores mínimos, de una relación carbonato / hidróxido próxima a la unidad.

Las soluciones empleadas fueron: NaOH 1,5545 N, con 62,181 gramos por litro y CO_3Na_2 1,746 N, con 92,520 gramos por litro, para ser valoradas con un ácido clorhídrico 1,274 normal.

C. Soluciones fuertemente coloreadas:

a) Acido sulfúrico:

Hemos partido de un ácido sulfúrico fuertemente coloreado y con abundante materia orgánica en suspensión, del que tomamos 100 ml. diluyendo luego a 1000, con agua destilada y hervida.

Un análisis gravimétrico nos ha dado los siguientes valores:

Materia en suspensión en el ácido sulfúrico diluido: 0,2987 gramos por litro, y por tanto, en el concentrado 2,987 gramos por litro.

Riqueza en SO_4H_2 (determinada por precipitación con ión bario), en la solución diluida, 109,3520 gramos/litro, y en el concentrado, 1.093,520 gramos/litro y una normalidad de 22,317.

Para nuestras determinaciones volumétricas hemos tomado muestras de 10 ml. de la solución diluida, para valorarla con solución de hidróxido sódico exactamente 0,9878 N y exenta de carbonatos. Empleando la fenolftaleína como indicador, el consumo para el viraje ha sido de 22,6 ml. del hidróxido hasta viraje al rojo persistente, lo que supone una riqueza de:

$$22,6 \times 0,9878 \times \frac{98}{2} = 109,3779 \text{ gramos / litro, lo que da}$$

una diferencia, con la determinación gravimétrica de 0,0161 gramos por litro y en la normalidad, 2,2322 contra lo anterior de 2,2317.

A continuación se ha estudiado el comportamiento de los catorce indicadores en la valoración de este ácido sulfúrico. Una primera investigación de las posibilidades que ofrecen en cuanto a apreciación del viraje, nos permite clasificarlos según exponemos:

Indicador número UNO	: Regular
Indicador número DOS	: Muy bueno
Indicador número TRES	: Malo
Indicador número CUATRO	: Regular
Indicador número CINCO	: Bueno
Indicador número SEIS	: Bueno
Indicador número SIETE	: Muy malo
Indicador número OCHO	: Muy bueno
Indicador número NUEVE	: Regular
Indicador número DIEZ	: Muy bueno
Indicador número ONCE	: Muy bueno
Indicador número DOCE	: Malo
Indicador número TRECE	: Bueno en pH 8,35
Indicador número CATORCE	: Bueno en pH 8,35

TABLA XXXIV

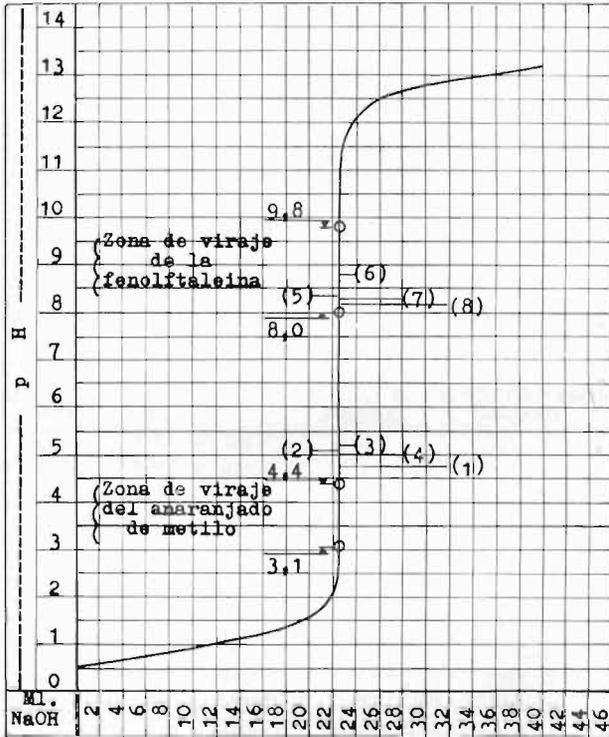
Valores teóricos correspondientes a la valoración de la muestra del ácido sulfúrico
 H_2 2,2322 N) con hidróxido sódico (NaOH 0,9877 N)

NaOH		Miliequiva- lentes de SO_4H_2 presentes	Iones H presentes	Volumen total de solución	H+ / Litro	pH
miliequiva- lentes añadidos	miliequiva- lentes presentes					
0,0000	ninguno	22.3220	2.232×10^{-2}	80,0	2.79×10^{-1}	0,55
1,9754	"	20.3466	2.035×10^{-2}	82,0	2.48×10^{-1}	0,61
3,9508	"	18.3712	1.837×10^{-2}	84,0	2.19×10^{-1}	0,66
5,9262	"	16.3958	1.640×10^{-2}	86,0	1.91×10^{-1}	0,72
7,9016	"	14.4204	1.442×10^{-2}	88,0	1.64×10^{-1}	0,79
9,8770	"	12.4450	1.245×10^{-2}	90,0	1.38×10^{-1}	0,86
11,8524	"	10.4696	1.047×10^{-2}	92,0	1.14×10^{-1}	0,94
13,8278	"	8.4942	8.494×10^{-3}	94,0	9.04×10^{-2}	1,04
15,8032	"	6.5188	6.519×10^{-3}	96,0	6.79×10^{-2}	1,17
17,7785	"	4.5435	4.543×10^{-3}	98,0	4.64×10^{-2}	1,33
19,7540	"	2.5680	2.568×10^{-3}	100,0	2.57×10^{-2}	1,59
21,7290	"	1.5803	1.580×10^{-3}	102,0	1.55×10^{-2}	1,81
22,1245	"	0.2957	2.975×10^{-4}	102,4	2.91×10^{-3}	2,54
22,3220	ninguno	ninguno		102,6	1.00×10^{-7}	7,00
22,7171	0,3951	"	3.951×10^{-4}	103,0	2.61×10^{-12}	11,58
23,7048	1,3828	"	1.383×10^{-3}	104,0	7.23×10^{-13}	12,14
24,6925	2,3705	"	2.371×10^{-3}	105,0	4.43×10^{-13}	12,35
25,6802	3,3582	"	3.358×10^{-3}	106,0	3.16×10^{-13}	12,50
27,6556	5,3336	"	5.334×10^{-3}	108,0	2.02×10^{-13}	12,69
29,6310	7,3090	"	7.309×10^{-3}	110,0	1.50×10^{-13}	12,82
31,6064	9,2844	"	9.284×10^{-3}	112,0	1.21×10^{-13}	12,92
33,5818	11,2598	"	1.126×10^{-2}	114,0	1.01×10^{-13}	12,99
35,5572	13,2352	"	1.324×10^{-2}	116,0	8.76×10^{-14}	13,06
37,5326	15,2106	"	1.521×10^{-2}	118,0	7.76×10^{-14}	13,11
39,5080	17,1860	"	1.719×10^{-2}	120,0	6.98×10^{-14}	13,16

GRAFICA TREINTA

CURVA TEORICA DE VALORACION

de 10 ml. de SO_4H_2 2,2322 N con NaOH 0,9878N



A CL A R A C I O N E S

Sobre el significado de los números de la curva
 == que figuran entre parentesis ==

PUNTOS de VIRAJE

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| El (1), del indicador número 1 | El (5), del indicador número 13 |
| El (2), del indicador número 2 | El (6), del indicador número 14 |
| El (3), del indicador número 4 | Los (7), del indicador número 14 |
| El (4), de los indicadores 8y9 | El (8), del indicador número 14 |

Desechando los números tres, siete y doce para los cuales no se aprecia punto alguno de transición, que viene enmascarado en todos ellos por la fuerte coloración de la solución a valorar, nos ocupamos más detalladamente de los restantes.

Trazaremos antes la curva de valoración de nuestro caso para comprobar si el intervalo de viraje de los indicadores se conforma a la necesidad de la valoración (gráfica 30). Partiendo de 10 ml. de ácido sulfúrico 2,2322 normal, diluídos a 80 ml. con agua destilada y hervida, y valorados con NaOH 0,9877 N, encontramos los valores que recogemos en la tabla XXXIV, que nos sirven para la construcción de la citada curva.

Podemos ver ahora, que serán válidos todos aquellos indicadores comprendidos entre los pH 2,5 y 11, dando preferencia a aquellos que más se acerquen al valor de $\text{pH} = 7$.

Si tenemos en cuenta que el anaranjado de metilo vira entre 3,1 y 4,4 y la fenolftaleína entre 8 y 9,8, y que dado el color oscuro de nuestra solución problema habría que tomar, para que los colores fuesen visibles, los valores extremos 3,1 y 9,8 (aún así, el anaranjado de metilo no es utilizable en este caso), serán preferibles a los indicadores clásicos, aquellos que viren netamente a un $\text{pH} > 3,1$ y $< 9,8$. Todos los seleccionados antes, entre los mixtos estudiados en esta memoria, están comprendidos en esta zona según puede verse en el estudio siguiente.

TABLA XXXV

Comportamiento del indicador número UNO con SO_4H_2 coloreado.

dH	Color	Observaciones
Hasta 3.5	Pardo rojizo	Se va debilitando el rojo.
4.0	Pardo verdoso	El tono se mantiene en este intervalo.
4.5	Pardo verdoso	
4.7	Verde intenso	

El consumo es aquí de 22,55 ml. en lugar de 22,6 con fenolftaleína.

TABLA XXXVI

Comportamiento del indicador número DOS con SO_4H_2 coloreado.

pH	Color	Observaciones
Hasta 4.0	Pardos	Que pasan por los tonos rojizos y amarillentos.
4.2	Verdoso	Comienza a tomar color verde.
4.8	Pardo verdoso	
5.1	Verde oscuro	Cambio muy neto. El verde sigue intensificándose. para luego aclarar por dilución.

Con el anterior indicador se han gastado 22,6 ml. de la disolución de hidróxido sódico valorante.

TABLA XXXVII

Comportamiento del indicador número CUATRO con el SO_4H_2 oscuro.

pH	Color	Observaciones
Hasta 3.1	Pardo oscuro	Dentro del mismo color.
3.5	Pardo claro	
3.7	Pardo verdoso	Se aprecia bien el tono verdoso.
4.4	Pardo	
4.8	Pardo rosado	Se ven muy bien tanto la desaparición del verdoso como la presencia rosa.
5.2	Pardo rojo	Muy intenso. Marca la mayor fuerza del color rojo.

Gasto de solución valorante de hidróxido sódico con el indicador cuatro; 22,6 ml.

TABLA XXXVIII

Comportamiento del indicador número CINCO con el SO_4H_2 coloreado

pH	Color	Observaciones
Hasta 3.7	Pardo verdoso	Este color y tono se sostienen desde el comienzo de la valoración.
4.6	Pardo	Desaparece el tono verdoso.
4.8	Pardo rojizo.	Viraje muy neto. El tono rojizo se intensifica posteriormente.

En la valoración del sulfúrico con el indicador número cinco, se han gastado 22,55 ml. de NaOH.

TABLA XXXIX

Comportamiento del indicador número SEIS con el SO_4H_2 coloreado.

p H	Color	Observaciones
Hasta 3.5	Pardo violeta	Intenso.
3.7	Pardo violeta	Débil.
3.9	Pardo rojizo	Con fondo turbio.
4.5	Pardo rojizo	En este punto, queda brillante y transparente; no hay más cambio de color aún cuando se intensifica el tono.

En este indicador, el consumo de NaOH es solamente de 22,5 ml., valor un poco demasiado bajo.

TABLA XL

Comportamiento del indicador número OCHO con el SO_4H_2 coloreado

p H	Color	Observaciones
Hasta 3.5	Pardo	No hay variación desde el comienzo de la valoración.
4.0	Pardo dorado	Adquiere este tono tras una decoloración.
5.0	Pardo rojizo	Hay en este punto un brusco salto al rojo.

Tanto el viraje del punto final como el consumo de hidróxido sódico, 22,6 ml., son plenamente satisfactorios.

TABLA XLI

Comportamiento del indicador número NUEVE con el SO_4H_2 coloreado.

p H	Color	Observaciones
Hasta 3.6	Pardo amarillento	Este color se conserva aún en este punto. Empieza aquí a tomar un ligero tono rosa.
4.0	Pardo rojizo	Se intensifica en adelante.
5.0	Pardo rojizo	En toda su intensidad.

Aún cuando por el consumo de NaOH, 22, 6 ml., responda a lo que de los indicadores se pide aquí, la transición de colores de pH 4 a pH 5 es poco neta por demasiado progresiva, por lo que le calificamos de regular.

TABLA XLII

Comportamiento del indicador número DIEZ con el SO_4H_2 coloreado.

p H	Color	Observaciones
Hasta 3.6	Pardo amarillento	Se sostiene desde el comienzo.
4.0	Pardo rosado	Aparece el tono rosa.
4.7	Pardo rojizo	Oscuro. Muy neto.
5.0	Pardo rojizo	Con mayor intensidad.

En sus colores, este indicador da resultados aparentemente parecidos a los del indicador anterior, sin embargo, los tonos son más oscuro y por lo tanto resalta más la transición. El consumo de NaOH es de 22,55 ml. contra 22,6 con la fenoltaleina, siendo este último, según vimos en las determinaciones gravimétricas, un poco fuerte. Damos pues el resultado del indicador número diez como muy bueno ya que a la exactitud une la percepción neta del viraje.

TABLA XLIII

Comportamiento del indicador número ONCE con el CO_4H_2 coloreado.

p H	Color	Observaciones
Hasta 3.6	Pardo	Se mantiene en este mismo tono desde el comienzo de la valoración.
4.1	Verdoso	Comienza a verdear en este momento.
4.8	Verde fuerte	Viraje bien marcado.

Este indicador ofrece las mismas razones que el anterior para ser considerado como muy bueno.

TABLA XLIV

Comportamiento del indicador número TRECE con el SO_4H_2 coloreado.

p H	Color	Observaciones
Hasta 2.0	Pardo violeta	Se mantiene dentro de este color por debajo del pH indicado.
8.25	Varios tonos de pardo	El tono pardo va disminuyendo poco a poco hasta quedar muy débil en las proximidades de este punto.
8.35	Pardo violeta muy oscuro.	Coloración muy neta.

En esta valoración, el consumo de NaOH es exactamente 22,6 ml. con lo que, por esta parte queda dentro de las posibilidades de utilización. Por otra parte, el viraje es, en este punto, muy brusco. Es pues totalmente recomendable.

TABLA XLV

Comportamiento del indicador número CATORCE con el SO_4H_2 coloreado.

p H	Color	Observaciones
Hasta 8.2	Pardo	Se observa hasta aquí solamente una disminución del color.
8.20	Pardo claro	
8.35	Pardo violeta	Color muy oscuro y viraje muy brusco.

En este indicador, como en el anterior, el viraje brusco se produce exactamente a pH 8,35 y con un consumo, justo de 22,6 ml. de NaOH. La nitidez del viraje es aún mayor que en el indicador número trece.

No es necesario hacer la comparación de los dos últimos indicadores con la fenolftaleína, ni en el color, final, más neto, ni en el valor del pH de este mismo punto, mucho más próximo al valor 7 que el de dicho indicador sencillo.

Hemos trasladado los resultados de estas experiencias a la gráfica número 30. En ella se aprecian más claramente los virajes más recomendables, y se ve más claramente como todos nuestros indicadores están dentro de la zona de pH final permitida.

Hemos omitido intencionadamente reseñar en la gráfica aquellos indicadores mixtos preparados, que por su punto final poco determinado no son aconsejables.

Es obvio que el caso estudiado de un ácido sulfúrico fuertemente oscurecido y cuya valoración puede efectuarse perfectamente con algunos de los indicadores mixtos que proponemos, puede ampliarse a todas aquellas determinaciones de acidez en las que los puntos finales queden dentro de los límites de transición de estos indicadores.

b) Aceite mineral:

El aceite cuya acidez hemos analizado, presentaba un color pardo muy oscuro con fluorescencia verde y fuerte viscosidad.

Para la valoración hemos empleado una solución alcohólica de potasa, de normalidad 0,1016 y hemos seguido el método de Baader (44), que transcribimos a continuación, pero adaptado a nuestro caso, utilizando el indicador número catorce.

Cantidades de aceite del orden de 10 gramos, exactamente pesadas en un matraz erlenmeyer, se disuelven con 40 ó 50 ml. de una mezcla de benzol y alcohol (2 : 1) neutra al indicador que vamos a emplear, y se agita fuertemente; (dada la fuerte viscosidad de nuestro aceite, hemos tenido que calentar suavemente al baño maría); se añaden 10 gotas del indicador 14, y se valora con la solución valorada de KOH, exenta de carbonatos.

La disolución benzo-alcohólica del aceite resultaba de un color amarillo sucio, bastante oscuro, en el que se apreciaba muy mal el tono rosado de la fenolftaleína durante la agitación, tono que, en cambio, era visible al reposar y separarse la capa líquida

menos densa; pero el tiempo que llevaba esta operación, daba lugar a la decoloración del indicador, teniendo por tanto que añadir un exceso de KOH para tener un tono rosa violeta permanente.

La valoración con anaranjado de metilo se hacía completamente imposible, puesto que no resultaba visible ni siquiera el rosado, cuanto menos el amarillo.

Con el indicador 14, aún agitando, se aprecian los siguientes coloridos:

Amarillo pardo inicialmente; la tonalidad oscura va desapareciendo dando lugar al amarillo (el color del indicador desaparece quedando sólo el propio del aceite); de amarillo pasa a verdoso, dando un punto final con una coloración que no es ni violeta ni parda, pero que tiene algo de ambas, muy oscura y desde luego, perfectamente apreciable, y que se produce bruscamente. Corresponde al gris azulado de una solución inicialmente incolora, cosa que se deduce al separarse la capa grasa y la alcohólica, puesto que ésta se tiñe del citado color.

Completamos nuestro análisis calculando el índice de neutralización, que viene dado por la fórmula:

$$\frac{56,11 \times 0,10162 \times b}{a}$$

donde 56,11 es el peso molecular del hidróxido potásico. 0,10162 la normalidad de nuestro KOH.

b los mililitros de solución valorante gastada hasta viraje a los gramos de aceite tomados.

Primera muestra	}	b = 4,50 ml. de KOH
		a = 8,3733 gramos de aceite
Segunda muestra	}	b = 4,90 ml. de KOH
		a = 9,0798 gramos de aceite
Tercera muestra	}	b = 4,40 ml. de KOH
		a = 8,1675 gramos de aceite
Cuarta muestra	}	b = 4,00 ml. de KOH
		a = 7,4546 gramos de aceite
Quinta muestra	}	b = 5,15 ml. de KOH
		a = 9,5565 gramos de aceite
Sexta muestra	}	b = 5,45 ml. de KOH
		a = 10,1957 gramos de aceite

La relación b/a nos da los siguientes valores:

0,53742, 0,53967, 0,53872, 0,53658, 0,53890 y 0,53453, y como índice de acidez: 3,06, 3,08, 3,07, 3,06, 3,07, y 3,05 miligramos de potasa por gramo de aceite.

Estos valores están lo suficientemente próximos entre sí para dar por exactas la determinaciones, y como aplicable nuestro indicador.

c) Aceite vegetal:

El aceite analizado ha sido uno de oliva, procedente de unos posos de bidones, con una coloración, por lo tanto, más bien oscura que verdosa.

El procedimiento analítico (45) es bastante parecido al empleado para los aceites minerales, aunque difiere en cuanto al disolvente que es solamente alcohol (50 — 60 ml. de 96°, previamente neutro al indicador). La solución valorante ha sido la misma potasa alcohólica que hemos indicado en el apartado anterior. Ha sido preciso mantener el matraz en caliente durante toda la valoración.

Hemos empleado también el indicador 14, y solo para comprobar la concordancia de las determinaciones calcularemos el índice de acidez, expresado en este caso en ácido oléico. Debido a la coloración menos fuerte del aceite de muestra, han sido posibles determinaciones valorando frente a fenoltaleína, cuyos valores también exponemos a continuación.

El punto final es sin embargo mucho más visible con nuestro indicador, y el viraje más brusco.

La fórmula empleada es:

$$\% \text{ de ácido oléico} = \frac{b \times 0,0282 \times 100}{a}$$

(282 es el peso molecular del ácido oléico que corresponde con 56,11 de hidróxido potásico).

Valoraciones con fenoltaleina:

Muestra 1. ^a	{	b = 1,70 ml. de KOH
		a = 7,5456 gramos de aceite
Muestra 2. ^a	{	b = 1,85 ml. de KOH
		a = 8,1219 gramos de aceite
Muestra 3. ^a	{	b = 2,05 ml. de KOH
		a = 9,1030 gramos de aceite

Con el indicador número catorce:

Muestra 1. ^a	{	b = 2,15 ml. de KOH
		a = 9,5837 gramos de aceite
Muestra 2. ^a	{	b = 1,90 ml. de KOH
		a = 8,4764 gramos de aceite
Muestra 3. ^a	{	b = 1,60 ml. de KOH
		a = 7,1203 gramos de aceite

Los valores de b/a son:

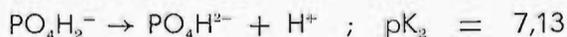
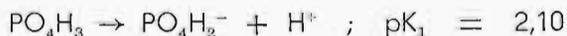
con fenoltaleina: 0,635 ; 0,634 ; 0,635.

con el indicador 14: 0,633 ; 0,632 ; 0,633.

Tanto en las determinaciones de este aceite como en las del anterior, hay una pequeña diferencia que posiblemente desapareciese emplando microburetas para apreciación de menos de 0,05 ml., lo que no es posible con las buretas corrientes. De todos modos, para las valoraciones que se presentan en la práctica, las aproximaciones son suficientes.

D.—Valoración del ácido fosfórico:

Como es sabido, el PO_4H_3 es un ácido poliprótico que se puede considerar como mezcla de tres ácidos correspondientes a las tres disociaciones:



En principio, es posible valorar escalonadamente las distintas acideces porque se cumple la condición necesaria para ello (46):

$$pK_n - pK_{n-1} \geq 4$$

Teóricamente y aplicando las fórmulas aproximadas (pero suficientes), sin tener en cuenta la dilución ni los factores de actividad se pueden seguir las variaciones de pH en el transcurso de la valoración del ácido con un álcali fuerte.

Supongamos que se valoran 30 ml. de PO_4H_3 0,1 N con NaOH 0,1 N también. Se tendrán las siguientes etapas en la valoración:

1.º) pH inicial:

$$\frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \log 0,1 = 1,05 + 0,5 = 1,55$$

2.º) Al añadir las primeras porciones de NaOH se formará una disolución reguladora $\text{PO}_4\text{H}_3 / \text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$, cuyo pH vale:

$$\text{pH} = pK_1 + \log \frac{[\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}]}{[\text{PO}_4\text{H}_3]}$$

Cuando se hayan añadido 5 ml. de NaOH , las concentraciones de ácido aún libre, y de fosfato monosódico formados son iguales y entonces:

$$\text{pH} = pK_1 = 2,10$$

3.º) Prosiguiendo la valoración, a los 10 ml. de NaOH , se habrá neutralizado la primera acidez y tendremos una solución de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$. El pH en este punto vale:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2} \cdot 9,23 = 4,61$$

4.º) Al adicionar nuevas cantidades del álcali, se tendrá una nueva disolución reguladora $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} / \text{PO}_4\text{HNa}_2$. Las concentraciones de ambas sales serán iguales cuando se hayan añadido

15 ml. de NaOH. El pH ahora valdrá:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 = 7,13$$

5.º) Cuando se hayan adicionado 20 ml. del álcali habremos neutralizado los 2/3 del ácido; es decir, se habrá formado una disolución de PO_4HNa_2 . El pH es ahora

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_2 + \text{pK}_3) = \frac{1}{2} \cdot 19,40 = 9,70$$

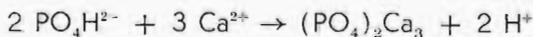
6.º) Una nueva disolución reguladora $\text{PO}_4\text{HNa}_2/\text{PO}_4\text{Na}_3$ resulta ahora, que tendrá un valor igual a pK_3 cuando se añadan 25 ml. de NaOH.

$$\text{pH} = \text{pK}_3 = 12,30$$

7.º) Al llegar a los 30 ml. de NaOH, tendremos una disolución de PO_4Na_3 , que experimenta una fuerte hidrólisis. El pH vale entonces:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{pK}_3 + \frac{1}{2} \log [\text{PO}_4\text{Na}_3] = \\ &7 + 6,15 - 0,5 = 12,65 \end{aligned}$$

Este punto es tan poco neto que no puede ser fijado por indicador alguno, ya que prácticamente son casi iguales la alcalinidad debida a la hidrólisis y la del líquido valorante. Sin embargo, puede valorarse este punto si se exalta la acidez por adición de Cl_2Ca neutro, una vez se ha valorado la segunda acidez:



Los protones desplazados son valorados ahora con el álcali.

Para nuestro trabajo disponemos de un ácido fosfórico del que hemos hecho previamente determinaciones gravimétricas, pesando con pirofosfato magnético. Cuatro muestras de 10 ml. cada una han dado valores de 0,6006, 0,6002, 0,6005 y 0,6003 gramos respectivamente, lo que supone una riqueza, para nuestro ácido fosfórico, de 53,75 gramos/litro, o una molaridad de 0,5394.

TABLA XLVI
 VALORACION de 20 ml. de PO_4H_3 , 0,5383 M (32,298 miliequivalentes), con NaOH, 0,9877 N
 (Primera acidez)

Volumen		Miliequivalentes					pH
Inicial	Añadido	Total	NaOH añadidos	PO_4H_3		$\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ presentes	
20 + 50				Presentes	Neutralizados	presentes	
	0.0	70.0	0.000	32.298	0.000	0.000	1.15
	2.0	72.0	1.975	26.272	5.926	3.950	1.25
	4.0	74.0	3.951	20.446	11.852	7.902	1.70
	6.0	76.0	5.926	14.520	17.778	11.852	2.02
	7.0	77.0	6.914	11.538	20.740	13.828	2.15
	8.0	78.0	7.902	9.594	23.704	15.804	2.30
	9.0	79.0	8.889	5.630	26.668	17.778	2.65
	10.0	80.0	9.877	2.666	29.632	19.754	3.00
	10.5	80.5	10.371	1.186	31.112	20.742	3.20
	10.7	80.7	10.568	0.592	31.706	21.136	3.50
	10.8	80.8	10.667	0.298	32.000	21.334	3.95
	10.9	80.9	10.766	0.000	32.298	21.532	4.61

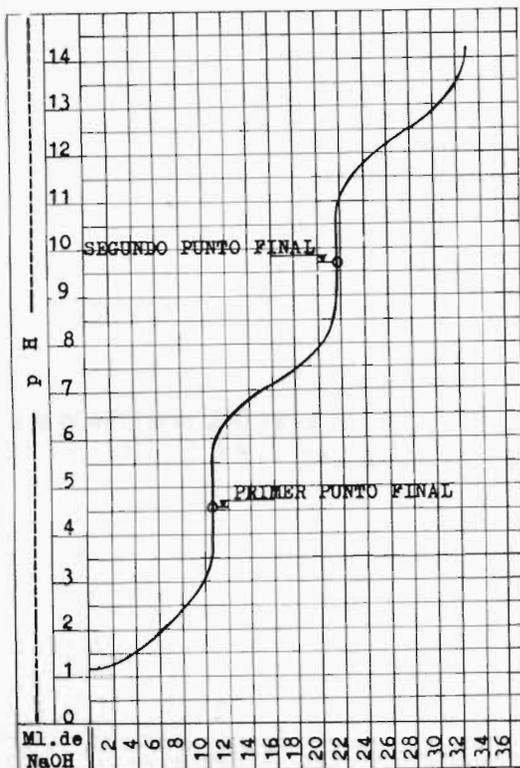
TABLA XLVI (continuación)
 VALORACION de 20 ml. de PO_4H_3 0,5383 M (32,298 miliequivalentes), con NaOH, 0,9877 N
 (Segunda acidez)

Volumen		Miliequivalentes					pH
Inicial	Añadido	Total	NaOH añadidos	$\text{P}^+\text{O}_4\text{H}_2\text{Na}$		PO_4HNa_2 presentes	
				Presentes	Neutralizados		
80.9	0.0	80.9	0.000	21.532	0.000	0.000	4.61
	0.5	81.4	0.494	20.554	0.988	0.494	5.40
	1.0	81.9	0.988	19.557	1.975	0.988	6.25
	3.0	83.9	2.963	15.606	5.926	2.963	6.85
	5.0	85.9	4.938	11.655	9.877	4.939	7.12
	7.0	87.9	6.914	7.704	13.828	6.914	7.45
	9.0	88.9	8.889	4.754	17.778	8.889	7.90
	10.0	90.9	9.877	1.775	19.757	9.877	8.35
	10.5	91.4	10.371	0.790	20.742	10.371	8.90
	10.7	91.6	10.568	0.396	21.136	10.568	9.20
	10.8	91.7	10.667	0.198	21.334	10.667	9.40
	10.9	91.8	10.766	0.000	21.532	10.766	9.70

GRAFICA TREINTA Y UNO

CURVA TEORICA DE VALORACIONES

de 20 ml. de PO_4H_3 0,5383 M
diluidos a 70 ml. con NaOH
0,9877 exento de carbonatos



Determinaciones hechas volumétricamente por el método clásico, consumen, para 20 ml. de ácido, 10,9 mililitros de hidróxido sódico 0,9877 N para la primera acidez y otros 10,9 para las segunda y tercera, es decir 32,7 ml. en total. Aquí, la molaridad del ácido fosfórico resulta ser de 0,5383, valor que, al no diferir demasiado del gravimétrico, retenemos para las determinaciones con nuestros indicadores. (47).

Hemos recogido, en la tabla XLVI, los datos que nos proporcionan los cálculos aplicados a las soluciones que intervienen en nuestra valoración: 20 ml. de PO_4H_3 0,5383 M diluidos a 70 ml. y valorados con NaOH 0,9877 N. Nos ocupamos solamente de las dos primeras acideces, en cuanto a resumen en las tablas. Se ha construido también la gráfica 31.

Los resultados con los catorce indicadores han sido escogidos reuniendo a continuación los mejores:

NUMERO UNO	}	<p>a pH inferior a 4,6 da color amarillo</p> <p>a pH = 4,7 tiene color amarillo verdoso</p> <p>a pH = 4,8 tiene color verde claro</p> <p>a pH = 5,1 tiene color verde azulado</p>
------------	---	---

NUMERO DOS	}	<p>hasta pH 4,6, anaranjado y amarillo</p> <p>a pH = 4,6, amarillo brillante</p> <p>a pH = 4,75, amarillo limón</p> <p>a pH = 4,9 amarillo verdoso</p> <p>a pH = 5,0 verde amarillento</p>
------------	---	--

En este número dos, las transiciones no son demasiado bruscas, como tampoco en el siguiente.

NUMERO CINCO	}	<p>hasta pH 4,6, verdes amarillentos</p> <p>a pH = 4,8, amarillo verdoso</p> <p>a pH = 5,0, amarillo limpio</p>
--------------	---	---

Mejores resultados dan los siguientes:

NUMERO OCHO	}	<p>hasta pH 4,6, pardo grisáceo</p> <p>a pH = 4,6, amarillo brillante</p> <p>a pH = 4,8, rosado</p> <p>a pH = 5,3, amarillo salmón</p>
-------------	---	--

C U A D R O R E S U M E N

Composición	ESTUDIO DEL INDICADOR CON CO ₃ Na ₂ en las proximidades del viraje			Comportamiento en las valoraciones de casos prácticos					
	Colores	p H correspondiente al color	Error % a ese p H	CO ₃ Na ₂	CO ₃ Na ₂ / CO ₃ HNa y CO ₃ Na ₂ / NaOH	Sustancias coloreadas SO ₄ H ₂	Aceites mineral y vegetal	PO ₄ H ₃	
1 Verde bromocresol Benzopurpurina Rojo de metilo	Azul verdoso Verde Amarillo verdoso Amarillo Amarillo brillante	4,7 4,6 4,1 3,8 3,7	- 1,50 - 1,25 - 0,44 - 0,20 + 0,05	Utilizable en el 2º punto final	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	Utilizable para la 1ª acidez (Regular)
2 Azul de timol Verde bromocresol Anaranjado metilo	Amarillo verdoso Amarillo dorado Anaranjado débil Anaranjado fuerte Rosa fuerte	4,5 4,1 3,75 3,6 3,4	- 1,00 - 0,44 0,00 + 0,10 + 0,20	Idem.	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	Idem.
3 Azul de timol Rojo de metilo Azul	Rosado Con tono amarillento Rosa limpio Rosa intenso	4,9 4,1 3,9	- 2,35 - 0,50 - 0,24	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Idem.
4 Rojo alizarina Amarillo alizarina Tropeolina OO	Amarillo dorado Amarillo mate Amarillo limon Salmon muy débil	4,4 4,2 3,9 3,6	- 0,88 - 0,50 - 0,24 + 0,10	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Idem.
5 Rojo alizarina Amarillo alizarina Azul metileno	Incoloro (rosado) Incoloro (amarillento) Incoloro más amarillo Amarillo verdoso	4,7 4,6 4,4 4,1	- 1,50 - 1,25 - 0,88 - 0,44	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Idem.
6 Rojo Congo Amarillo alizarina Azul metileno	Rosa sucio Violeta muy débil Grís violeta Violeta	4,2 4,0 3,8 3,7	- 0,50 - 0,30 - 0,20 + 0,05	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Idem.
7 Rojo Congo Rojo fenol Azul metileno	Pardo amarillento Amarillo verdoso Grís violeta	4,6 3,8 3,0	- 1,25 - 0,20 + 1,00	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Idem.
8 Rojo alizarina Amarillo alizarina Rojo Congo	Amarillo sucio Incoloro Grís amarillento	4,0 3,7 3,4	- 0,30 + 0,05 + 0,20	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Muy bueno para la 1ª acidez
9 Azul de bromofenol Amarillo alizarina Rojo Congo	Amarillo rosado Grís amarillento Grís limpio	4,0 3,8 3,5	- 0,30 - 0,20 + 0,15	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Idem.
10 Azul de bromofenol Rojo alizarina Rojo Congo	Rosado Grís rosado Grís dorado Grís Incoloro	4,6 4,2 4,0 3,8 3,6	- 1,25 - 0,50 - 0,30 - 0,20 + 0,10	Idem.	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	Idem.
11 Verde bromocresol Amarillo alizarina Rojo Congo	Verde amarillento Amarillo verdoso Amarillo sucio Amarillo limpio Amarillo muy intenso	4,6 4,4 4,2 3,8 3,5	- 1,25 - 0,88 - 0,50 - 0,20 + 0,15	Idem.	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- -----	Muy bueno para la 1ª acidez
12 Verde bromocresol Rojo alizarina Rojo Congo	Grís limpio Grís amarillento Amarillo sucio Amarillo limpio	4,8 4,6 4,0 3,8	- 1,95 - 1,25 - 0,30 - 0,20	Idem.	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	----- ----- ----- -----	Muy bueno para la 1ª acidez
13 Azul de bromofenol Violeta de metilo Rojo cresol	Amarillo sucio Grís amarillo Grís Púrpura Fresa Rosa claro	4,2 3,8 3,5 8,5 8,35 8,2	- 0,50 - 0,20 + 0,15 - 1,00 0,00 + 1,00	Utilizable en los dos puntos finales	Aún cuando es aplicable la transición en el primer punto final no es muy neta	Buena en pH 8,35	----- ----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- ----- -----	Muy bueno para la 2ª acidez
14 Rojo cresol Rojo de metilo Azul metileno	Amarillo Amarillo rosado Fresa Violeta Grís violeta Grís verdoso Verde	4,7 4,0 3,65 8,8 8,6 8,35 8,25	- 1,50 - 0,30 + 0,10 - 3,50 - 1,72 0,00 + 0,60	Idem.	Hace por si solo el doble papel de anaranjado de metilo y de fenolftaleína con apreciación muy neta de los dos virajes en la misma solución	Buena en pH 8,35	----- ----- ----- ----- ----- ----- -----	----- ----- ----- ----- ----- ----- -----	Excelente para la 2ª acidez

NUMERO ONCE	<ul style="list-style-type: none"> a pH = 4,5, color pardo a pH = 4,6, verde aceitunado a pH = 4,8, verde franco a pH = 5,0, verde azulado
NUMERO DOCE	<ul style="list-style-type: none"> a pH = 4,5, color pardo a pH = 4,75, pardo gris a pH = 5,0, gris hacia incoloro
NUMERO TRECE	<ul style="list-style-type: none"> a pH = 8,75, salmón que se intensifica a pH = 9,6, fresa a pH 9,8, rosa fuerte violado
NUMERO CATORCE	<ul style="list-style-type: none"> a pH = 8,35, gris verdoso estable a pH = 8,9, gris azul que pasa a verdoso a pH = 9,6, gris azulado estable a pH = 9,8, gris violeta a pH superior a 9,9, violeta

Los mejores resultados se han obtenido con los indicadores número once para la primera acidez y con el número catorce para la segunda. En cuanto a la acidez tercera, después de precipitar con ión calcio, sirve muy bien cualquiera de ellos.

Los gastos de solución valorante han coincidido en las dos primeras acideces siendo en cada caso de 10,90 ml. de la solución de NaOH. Sólo en algún caso han sido, para la tercera, de 10,85 y 10,95.

La gran ventaja que ofrecen nuestros indicadores es que, dado el estrecho intervalo de pH en que se producen los virajes, no son necesarias las soluciones testigo para concretar la coloración del punto final, lo que supone un ahorro de tiempo y trabajo considerable.

CONCLUSIONES

1.^a) Con objeto de hacer más perceptible visualmente el punto de equivalencia de las volumetrías de neutralización en los casos en que la correspondiente curva de valoración no presente una pendiente definida, o la transición se encuentre comprendida entre límites restringidos de pH, hemos procedido a la preparación de nuevos indicadores mixtos, por mezcla de tres componentes que pueden ser, bien indicadores ácido base sencillos los tres, o bien mezcla de dos indicadores con un colorante indiferente al pH, que actúa de fondo mejorando la nitidez del viraje. La elección de los indicadores y el colorante de fondo que han de constituir el indicador mixto, no se ha hecho al azar, sino mediante un previo estudio del color resultante al superponerse las distintas tonalidades en los virajes de los componentes. Para ello se han tenido en cuenta las deducciones que sobre mezcla de colores se infieren de la estrella cromática de Nedey.

2.^a) Tras numerosas pruebas, se han seleccionado catorce nuevos indicadores mixtos que ofrecían cambios de color entre límites de pH más estrechos que los de sus componentes, particularmente en la proximidades de $\text{pH} = 3,75$, por lo que, para la comprobación de su utilidad, se han empleado, en principio, en la valoración de carbonato sódico tipo con ácido clorhídrico, cuyo punto final se encuentra precisamente en ese valor de pH.

3.^a) En cada uno de los catorce indicadores se ha hecho el estudio absorciométrico del mismo para comprobar, con mayor sensibilidad que el ojo humano, si los cambios cromáticos se producen en los valores de pH de los puntos de equivalencia, valores que previamente se han fijado mediante una valoración potenciométrica. Se ha encontrado concordancia prácticamente total en los valores hallados por ambos métodos. Gráficamente se representan los valores encontrados, por absorciometría y potenciometría.

4.^a) Se hace un cálculo de los errores que se pueden cometer tomando como punto final de la valoración de carbonato

sódico con CIH las distintas transiciones de color, aplicando para ello las fórmulas propuestas por Kolthoff, para tener idea concreta de la exactitud lograda con los nuevos indicadores.

5.^a) Mediante el indicador número catorce, que presenta también una transición de color a $\text{pH} = 8,35$, se han valorado mezclas de carbonatos y bicarbonatos alcalinos y de mezclas de carbonatos e hidróxidos alcalinos, sin necesidad de emplear dos indicadores como se hace corrientemente por el conocido método de Warder.

6.^a) En la valoración de las mezclas citadas en la conclusión anterior, se han calculado los errores cometidos, llegando a la conclusión de que para no incurrir en errores inadmisibles, la proporción de las citadas mezclas no debe alejarse mucho de la relación 1 : 1 de sus componentes. En mezclas de proporciones muy dispares, la valoración por este método no puede hacerse.

7.^a) Para comprobar si los indicadores nuevos propuestos tienen utilidad práctica, dada la nitidez de sus cambios de coloración, en la valoración de líquidos turbios o fuertemente coloreados, se ha valorado un ácido sulfúrico ennegrecido por materia orgánica, en el que previamente se había determinado, gravimétricamente, su contenido en SO_4H_2 . Se han encontrado resultados correctos con los indicadores 2, 8, 11, 13, y 14.

8.^a) El indicador número catorce se ha empleado en la valoración de la acidez de un aceite mineral muy viscoso y oscuro, y de otro de oliva, asimismo muy oscurecido, encontrando resultados satisfactorios.

9.^a) Se han valorado disoluciones de ácido fosfórico empleando el indicador número once para la primera acidez y el número catorce para la segunda, encontrando valores correctos en esta valoración. Dado el corto intervalo de pH en que viran estos indicadores, se puede prescindir, con su uso, de la preparación de disoluciones reguladoras testigo necesarias cuando se valora el ácido fosfórico con los clásicos indicadores anaranjado de metilo y fenolftaleína.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GIOVANNI CANNERI.—*Química Analítica*. Ed. Alambra, Madrid (1962), pág. 205.
- (2) S. ARRIBAS JIMENO.—*El color en Química Analítica*. Publicaciones de la Universidad de Oviedo, (1958), pág. 32.
- (3) F. BERMEJO MARTINEZ.—*Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, 2.^a ed. Imprenta del Seminario Conciliar de Santiago de Compostela, (1963), pág. 525.
- (4) BELCHER & NUTTEN.—*Quantitative Inorganic Analysis*, 2.^a ed. Butterworths Scientific Publications, (1960), pág. 175.
- (5) *Nouvelle étoile chromatique.—Travaux de Peinture*. Editions des Presses Documentaires. Vol. 11, núm. 1 (1956), pág. 59.
- (6) A. COHEN.—*J. Am. Chem. Soc.* 44, 1851, (1962).
- (7) I. M. KOLTHOFF and V. A. STENGER.—*Interscience Publishers, Inc.* N. Y. (1947), Vol. II, págs. 56 y 133.
- (8) S. G. SIMPSON.—*Ind. Eng. Chem.* 16, 709, (1924).
- (9) R. LUTHER.—*Chem. Ztg.*, 31, 1172, (1907).
- (10) F. X. MOERK.—*Am. J. Pharm.*, p3, 675, (1921).
- (11) K. C. D. HICKMAN and R. P. LINSTED.—*J. Chem. Soc.*, 121, 2501, (1922).
- (12) W. H. PIERRE, N. TULLY and H. V. ASHBURN.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 72, (1938).
- (13) R. BELCHER and CECIL L. WILSON.—*News methods in Analytical Chemistry*. Chapman & Hall, (1955), págs. 138 y sig.
- (14) R. CARMODY.—*Ind. End. Chem. Anal. Ed.*, 18, 631, (1945).
- (15) G. F. SMITH and G. F. CROAD.—*Ind. Chem. Anal.* 9, 141, (1937).
- (16) A. H. JOHNSON and J. R. GREEN.—*Ibid.*, 2, 2, (1930).

- (17) H. FLEISHER. *Ibid.*, 15, 742, (1943).
- (18) K. V. S. KRISHNAMURTY.—*J. Ind. Chem. Soc.*, 25, 492, (1948).
- (19) T. S. MA and G. ZUAZAGA.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 280, (1942).
- (20) K. HOPPNER.—*Deutsh Zuckering*, 61, 361, (1936). *C. A.* 30, 5523, (1936).
- (21) S. HAHNEL.—*Svensk. Kem Tidskr*, 47, 4, (1935). *C. A.* 29, 2470, (1935).
- (22) J. KING.—(*Gouv. Lab. Stans, London*). *The Analyst*, 77, 742-759, (1952).
- (23) K. A. SELEZNOV and G. A. SHATALINA.—*Trudy po Khim i Khim. Tekhnol* 3, núm. 2, 288-291 (1960) *C. A.* 915, d, (1961).
- (24) T. P. SASTRY and S. A. PRATT.—*Z. Anal. Chem.*, 174, 359-364, (1960). *Anal. Abst.*, 9, (1960).
- (25) T. P. SASTRY and S. A. PRATT.—*Z. Anal. Chem.*, 175, 182-186, (1960). *Anal. Abst.*, 423, (1961).
- (26) C. N. REILLY, H. A. FLASCHA, SIF LAURENT and BERTEE LAURENT.—*Anal. Chem.*, 32, 1218, (1960).
- (27) C. N. REILLY and ELLIS M. SMITH. *The Anal. Chem.*, 32, 1233 (1960).
- (28) ERDEY, W. F. PICKERING and WILSON.—*Talanta*, 9, (4), 371-375, (1962). *Anal. Abst.* 10, 4040, (1962).
- (29) G. F. KUKBRIGKT and W. I. STEPHAN.—*Anal. Chim. Acta*, 294-295, (1962)
- (30) V. SVOBEDA, V. CHROMY, J. KABL and L. DORAZIL.—*Talanta*, 8, 249-252, (1951); *C. f., C. A.*, 54, 13939, *C. C. A.*, 56, 1987, a.
- (31) F. BERMEJO MARTINEZ.—*Op. cit.*, (3), págs. 511 y siguientes.
- (32) G. CHARLOT.—*Les méthodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minérale*. 4ème éd., Masson et Cie. (1961), págs. 462 y 467.
- (33) G. CHARLOT.—*Op. cit.*, (32). Pág. 463.
- (34) RAY Q. BREWSTER.—*Química Orgánica*. 2.ª ed., Editorial Médico Quirúrgica. Buenos Aires, (1960), págs. 826, 827, 833, 839, 840 y 842.
- (35) P. KARRER.—*Tratado de Química Orgánica*. 3.ª ed., española M. Marín Ed. (1951), págs. 580, 586, 724, 737 y 1.694.
- (36) I. M. KOLTHOFF and V. A. STENGER.—*Op. cit.*, (7), Vol. I, pág. 92.
- (37) F. BERMEJO MARTINEZ. *Op cit.*, (3), pág. 948.
- (38) F. CAPITAN GARCIA.—*Nomenclatura espectrofotométrica*. Información de Química Analítica. Vol XI, núm 5, (1957).

- (39) I. M. KOLTHOFF and V. A. STENGER.—*Op. cit.*, (7), Vol. I, pág. 149.
- (40) I. M. KOLTHOFF and V. A. STENGER.—*Op. cit.*, (7), Vol. I, pág. 147.
- (41) M. ZANGEN.—*J. Appl. Chem.*, 12 (2) 92-96. (1962), Anal. Abst., 9, 4120.
- (42) S. ARRIBAS JIMENO.—*Prácticas de Química Analítica Cuantitativa*. Oviedo. (1961), págs. 30 y 31.
- (43) S. ARRIBAS JIMENO.—*Op. cit.*, (42), págs. 28-29.
- (44) B. LUNGE D'ANS.—*Métodos de Análisis Químico Inorgánico Industrial*. Editorial Labor, S. A. (1950), tomo IV, pág. 706.
- (45) V. VILLAVECHIA.—*Tratado de Química Analítica Aplicada*. Versión de J. Estalella, G. Gili Ed., Tomo I, pág. 502.
- (46) F. BERMEJO MARTINEZ.—*Op. cit.*, (3), pág. 549.
- (47) F. BERMEJO MARTINEZ.—*Op. cit.*, (3), pág. 809.

El presente trabajo constituye la tesis Doctoral de la autora, efectuado bajo la dirección del Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, don Siro Arribas Jimeno, y que fue presentada el día 8 de junio de 1963 ante el Tribunal constituido por:

Excmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire (Presidente).

Excmo. Sr. Dr. D. Felipe Lucena Conde.

Ilmo. Sr. Dr. D. Fernando Burriel Marti.

Ilmo. Sr. Dr. D. Siro Arribas Jimeno (Director).

Ilmo. Sr. Dr. D. Rafael Usón Lacal (Secretario).

habiendo sido calificado de "Sobresaliente cum laude".

VARIACION TERMICA DE LAS TENSIONES SUPERFICIALES ACTIVAS Y DE LOS DIAMETROS MOLECULARES DEL BENCENO, CICLOHEXANO, TOLUENO Y CLOROBENCENO

POR

ANTONIO ESPURZ SANCHEZ

Laboratorio de la Cátedra de Física Teórica y Experimental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

RÉSUMÉ

Dans ce travail on a calculé les diamètres moléculaires effectifs dans les collisions entre les molécules de quatre liquides: benzène, cyclohexane, toluene, chlorobenzène. En employant pour le calcul la théorie de A. Espurz basée sur la variation thermique de la tension superficielle. Les valeurs obtenues pour les diamètres moléculaires étudiés, sont d'accord avec les dimensions des liaisons de ces espèces moléculaires trouvées par la méthode de diffraction des électrons pour la substance en état de vapeur.

Como es sabido, Ramsay y Shields (1) propusieron para la fórmula de Eötvös la ecuación lineal siguiente:

$$\sigma_M = \sigma V^{2/3} = K(T'_c - T) \quad (1)$$

Representando σ_M la **energía superficial molar**, V el **volumen molar**, T'_c la temperatura crítica corregida, T la temperatura del líquido (ambas en grados absolutos) y K una constante (constante de Eötvös).

Diferenciando la ecuación (1), se obtiene el valor de esta constante:

$$K = - \frac{d\sigma_M}{dT}$$

que da la pendiente sobre el eje de temperaturas de la recta de Ramsay y Shields.

En la superficie que separa la fase líquida de la fase vapor, el calor necesario absorbido por el líquido, para que exista un equilibrio entre ambas fases quedará expresado por

$$\delta Q = dE - \sigma ds$$

o también

$$\delta Q = C_s dT + I_s ds \quad (2)$$

Donde C_s es el calor específico a superficie constante y I_s el calor latente de extensión. De aquí, la energía interna del líquido vendrá dada por

$$dE = C_s dT + (I_s + \sigma) ds \quad (3)$$

y puesto que, el proceso es reversible, el segundo Principio de la Termodinámica nos dará:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_s}{T} dT + \frac{I_s}{T} ds \quad (4)$$

y como (3) y (4) son diferenciales exactas, se deduce inmediatamente el **calor latente de extensión**:

$$I_s = -T \frac{d\sigma}{dT} \quad (5)$$

y teniendo en cuenta en (3) que $\left(\frac{dE}{ds}\right)_T = I_s + \sigma$, sustituyendo aquí el valor de I_s se tiene:

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_T = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (6)$$

donde, el primer miembro representa la energía absorbida por el líquido cuando aumenta en una unidad su superficie a temperatura constante.

Multiplicando los dos miembros de la ecuación (6) por $V_M^{1/3}$ se obtiene:

$$E_M = \left(\frac{dE}{ds}\right)_T V_M^{1/3} = \sigma_M - T \frac{d\sigma_M}{dT} \quad (7)$$

o también

$$E_M = \rho_M + KT = KT'c \quad (8)$$

Este razonamiento, está de acuerdo con la hipótesis de Madelung (2) que preconiza, que en la tensión superficial intervienen dos clases de energía, una de ellas estática, independiente de los movimientos moleculares, y la otra cinética, ligada a la temperatura, debiendo de anularse en el cero absoluto.

Aplicando la ecuación (1) al cero absoluto de temperaturas, resulta:

$$(\sigma_M)_0 = \sigma_0 V_0^2 = KT'_c \quad (9)$$

Que se indentifica con la (8). De donde, la ecuación de Ramsay y Shields puede tomar la forma:

$$\sigma_M = KT'_c - KT = E_M - L_s \quad (10)$$

Representando L_s el **calor latente de extensión molar**, que de acuerdo con la (7) se identifica con el término KT , o sea, con la parte dependiente de la temperatura, que debe de expresarse en la misma forma que las restantes energías, es decir:

$$\begin{aligned} L_s &= \sigma_s V_s^2 = KT \\ \sigma V^2 &= \sigma_0 V_0^2 - \sigma_s V_s^2 \end{aligned} \quad (11)$$

De la ecuación (11) se deduce inmediatamente el valor de σ_s llamado por A. Espurz (3) **tensión superficial activa**.

$$\sigma_s = \sigma_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 - \sigma = \frac{E_M - \sigma_M}{V^{2/3}} \quad (12)$$

Para la determinación de los diámetros moleculares de los líquidos en relación con su tensión superficial, el autor se basa en la hipótesis de S. Mokroushin (4). Para que una molécula, pase del estado líquido al estado de vapor, el calor molar de vaporización, tendrá por una parte que realizar el trabajo de **expansión**: $p(V_g - V_l) = RT$, y por otra, un trabajo de **extensión** de la superficie libre del mol, al pasar de líquido a vapor:

$$W = (S_g - S_l) \sigma$$

Sin embargo, con esta hipótesis S. Mokroushin llega a la contradicción experimental de encontrar valores crecientes del diámetro molecular al aumentar la temperatura.

El error, consiste en tomar la tensión superficial absoluta en el trabajo de extensión molar, por desconocer la tensión superficial activa, descubierta años después por A. Espurz (5). Evi-

dentemente, el proceso del equilibrio entre las fases líquido-vapor es esencialmente cinético, debiendo de expresarse el calor de vaporización molar así:

$$L = RT + \sigma_s S_g \quad (13)$$

Siendo $S_g = \pi d^2 N$, la superficie total de las moléculas del mol vaporizado ($d =$ diámetro molecular, $N =$ número de Avogadro).

Expresando todas estas magnitudes en unidades C. G. S., A. Espurz obtuvo la fórmula:

$$d = 4,41 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{L - RT}{\sigma_s}} \quad (14)$$

que debe de responder, a que los valores del diámetro molecular disminuyan al crecer la temperatura, pues en el proceso cinético habrá un aplastamiento de las esferas de acción de las moléculas al chocar dos de ellas, que será proporcional a las velocidades de ambas, y por tanto a la temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas de la **tensión superficial** se efectuaron siguiendo el método de Lecompte de Nouy (6), fundado en la adherencia que presenta un anillo de platino-iridio sobre la superficie del líquido problema.

El instrumento empleado fue una balanza de torsión "Cenco" (Fig. 1), que consta de un fino hilo de acero para la torsión, en cuya parte media va amordazada una pequeña palanca de la que cuelga el anillo.

Con objeto, de determinar el par de torsión del hilo, se colocaron después de ajustar a cero el indicador, pesas de 0,2 gr., 0,3 gr. y 0,5 gr.; leyendo las desviaciones dadas por el indicador para mantener la palanca en posición horizontal, en cuya posición se hacen las medidas, con la finalidad de que el brazo de la palanca se mantenga siempre constante.

Antes de realizar cada serie de medidas, se comprobó el valor del coeficiente de torsión del hilo, que resultó tener el valor

constante de $0,00297 \pm 0,00001$ gramos por cada división de la escala.

El líquido, estaba contenido en un crisol de cuarzo, calentado por una pequeña estufa eléctrica cilíndrica, conectada en serie con un reóstato y un amperímetro, pudiendo regularse la corriente eléctrica para lograr así temperaturas estacionarias.

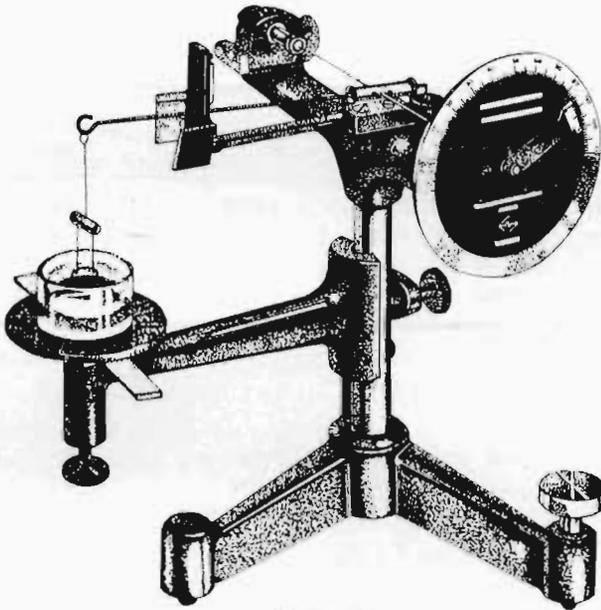


Figura 1

En el momento de romperse la doble película adherida al anillo se lee la desviación X dada por el indicador, a la que corresponderá una masa: $m = 0,00297 \times$ gramos. Valiendo la tensión superficial.

$$\sigma = \frac{mg}{2l} \text{ ergios} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Siendo l el valor medio de los perímetros interno y externo del anillo. ($l = 4,097 \text{ cm}$; $g = 980 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-2}$).

DENSIDADES

Las densidades de los líquidos fueron calculadas con la ecuación densidad-temperatura siguiente; habiéndose tomado los valores de los coeficientes, que figuran en el cuadro I, de las International Critical Tables (7).

$$d_t = d_0 + 10^{-3} \alpha (t-t_0) + 10^{-6} \beta (t-t_0)^2 + 10^{-9} \gamma (t-t_0)^3 \pm 10^{-4} \Delta$$

CUADRO I

Líquido	Fórmula	d_0	α	β	γ	Límite de error	Intervalo térmico
Benceno	C_6H_6	0.90005	- 1.0636	- 0.0376	- 2.213	0.0002	11-72°C
Tolueno	C_7H_8	0.88448	- 0.9159	0.368	—	—	- 95-18°C
Ciclohexano	C_6H_{12}	0.97707	- 0.8879	- 0.972	1.55	0.0003	0-65°C
Clorobenceno	C_6H_5Cl	1.12782	- 1.0664	- 0.2463	- 0.53	0.0005	0-73°C

CALORES DE VAPORIZACION

La conocida ecuación de Clapeyron para un líquido en equilibrio con su vapor:

$$L = T (V_g - V_l) \frac{dp}{dT}$$

puede tomar la forma:

$$L = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = - 2,3 R \left[\frac{d \log p}{d \frac{1}{T}} \right]$$

Quando se expresa así, resultará inaplicable para nuestros cálculos, puesto que las presiones de vapor de los líquidos vienen

representadas por ecuaciones lineales de tipo: $\log p = - \frac{A}{T} + B$.

Donde el cociente contenido en el paréntesis será igual a A que es una constante, lo que da lugar a que el calor molar de vaporización sea independiente de la temperatura.

Unicamente, tomando pequeños intervalos de temperatura, sería útil para nuestras experiencias, la ecuación de Clausius-Clapeyron, en la forma:

$$L = 4,576 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$$

que da el valor medio del calor molar de vaporización del líquido en el intervalo térmico $T_2 - T_1$. Lo cual supondría para nuestro caso, ir calculando los sucesivos valores medios de L para los correspondientes intervalos térmicos, hallando también, las presiones de vapor del líquido a las respectivas temperaturas que limitan cada intervalo térmico.

No fue seguido este método por considerarlo muy laborioso, adoptando finalmente, la fórmula propuesta por W. J. Jones y S. T. Bowden (8).

$$l = l_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{7.18} \quad (15)$$

siendo l_0 una constante propia del líquido, cuyo valor se calculó sustituyendo en la ecuación (15) como valor conocido de l el calor de ebullición a la temperatura T de ebullición del líquido, y siendo T_c la temperatura crítica en grados absolutos. Cuyos valores están tabulados en el cuadro II.

CUADRO II

Líquido	t_e °C	Valor de l a t_e	t_f °C	t_c °C
Benceno	80.2°C	394.8 julios/gr.	5.5°C	288.5°C
Tolueno	190.6 , ,	362.2 , ,	— 95.1 , ,	320.6 , ,
Ciclohexano	80.0 , ,	358.3 , ,	6.5 , ,	281.0 , ,
Clorobenceno	130.6 , ,	324.8 , ,	— 45.2 , ,	359.2 , ,

t_e = temperatura de ebullición

t_f = temperatura de fusión

t_c = temperatura crítica

l = calor latente de vaporización en julios/gramo.

También, se construyó una gráfica (fig. 2), basada en el paralelismo que deben de presentar las funciones, calor de vaporización-temperatura para aquéllos cuerpos de estructuras moleculares análogas, como sucede con estos cuatro líquidos que se ensayan, en los que predomina el núcleo bencénico.

Para ello, se trazó la recta patrón del benceno, con la ayuda de la fórmula propuesta por A. Espurz (9): $l = 106,98 - 0,1571t$, muy concordante con los valores experimentales. Como se puede comprobar comparando estos valores con los obtenidos mediante la fórmula de Jones y Bowden, dentro del intervalo térmico considerado. (Fig. 2).

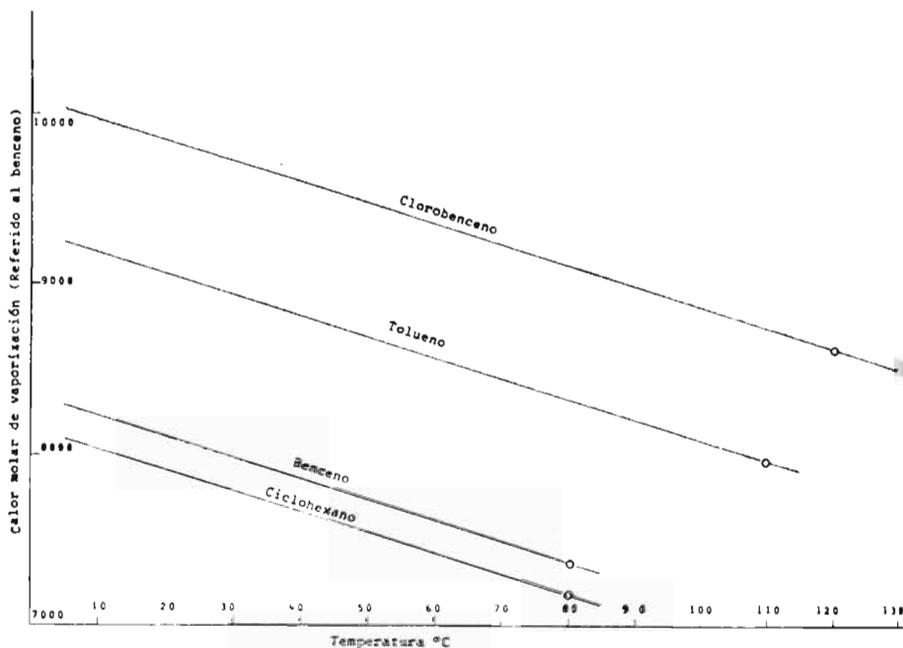


Figura 2

TENSION SUPERFICIAL ACTIVA

La tensión superficial activa fue calculada empleando la fórmula:

$$\sigma_s = K \frac{T}{\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}} \quad (16)$$

donde el valor de K se determinó gráficamente, hallando las pendientes de las rectas obtenidas tomando como ordenadas los valores de σ_M y como abscisas las temperaturas t (fig. 3).

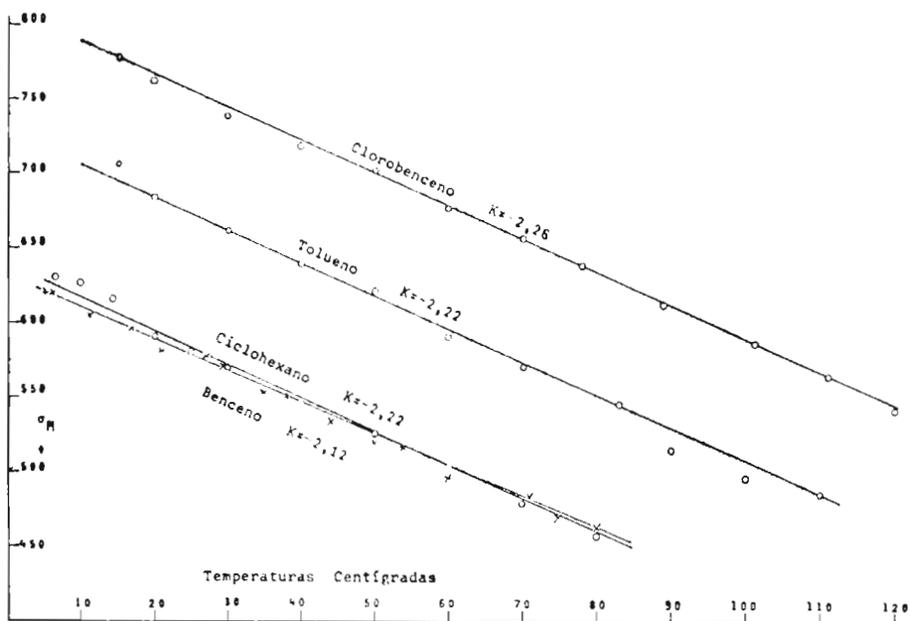


Figura 3

El empleo de la fórmula (16) para el cálculo de la tensión superficial activa, presenta la ventaja, de no depender de los errores experimentales que afectan a las medidas de la tensión superficial σ a diferentes temperaturas, siempre que el valor de K corresponda con un promedio correcto en la gráfica.

Los valores de la tensión superficial molar, fueron calculados de un modo sencillo con la fórmula: $\sigma_M = \sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3}$, siendo σ la tensión superficial obtenida experimentalmente a una temperatura determinada, M el peso molecular del líquido problema, y ρ su densidad a la misma temperatura.

Finalmente, figuran en los cuadros III, IV, V y VI los valores de los diámetros moleculares, calculados con la fórmula propuesta por A. Espurz.

CUADRO III

BENCENO

t °C	σ	ρ	σ_M	L	σ_s	$d \cdot 10^{-8}$ cm
5.5	31.5	0.89433	619.826	8285.8	29.8	7.1
6.0	31.3	0.89380	619.826	8279.6	29.8	7.1
11.0	30.6	0.88846	604.901	8217.9	30.5	6.98
17.0	30.1	0.88206	597.756	8144.5	30.7	6.92
21.0	29.2	0.87779	581.489	8095.3	31.4	6.82
27.0	28.0	0.87139	577.209	8021.9	31.5	6.77
29.5	28.5	0.86872	571.710	7991.5	31.7	6.73
35.0	27.4	0.86285	552.165	7923.5	32.5	6.61
38.0	27.2	0.85965	549.630	7886.9	32.6	6.58
44.0	26.4	0.85325	535.867	7813.5	33.1	6.49
54.0	25.2	0.84258	516.121	7690.9	33.7	6.37
60.0	24.1	0.83618	496.219	7616.7	34.5	6.26
71.0	23.4	0.82444	486.088	7482.4	34.7	6.17
75.0	22.5	0.82017	469.035	7433.2	35.5	6.07
80.0	22.1	0.81484	463.128	7371.5	35.6	6.04

CUADRO IV

CICLOHEXANO

t °C	σ	ρ	σ_M	L	σ_s	$d \cdot 10^{-8}$ cm
6.5	28.1	0.79128	631.12	8115.1	27.62	7.29
10.0	27.9	0.78810	627.20	8073.2	27.94	7.23
14.3	27.3	0.78418	615.79	8024.0	28.27	7.16
20.0	26.2	0.77892	593.58	7957.5	28.71	7.06
25.0	25.5	0.77427	580.05	7898.6	29.07	6.99
30.2	25.0	0.76938	571.10	7833.9	29.46	6.90
40.0	23.7	0.76001	545.68	7714.2	30.18	6.74
45.0	23.0	0.75515	532.00	7651.8	30.52	6.67
50.0	22.6	0.75028	525.00	7607.5	30.86	6.63
60.0	21.3	0.74030	503.07	7460.3	31.30	6.50
70.0	20.6	0.73116	477.40	7325.9	32.21	6.33
80.0	19.3	0.71982	460.09	7189.5	32.81	6.20

CUADRO V
TOLUENO

t °C	σ	ρ	σ_M	L	σ_s	d . 10 ⁻⁸ cm
15.0	31.6	0.87067	706.15	9193.8	28.60	7.65
20.0	30.5	0.86602	684.16	9135.5	29.00	7.57
30.0	29.3	0.85667	662.00	9015.2	29.77	7.41
40.0	28.1	0.84726	639.57	8893.8	30.53	7.25
50.0	27.1	0.83777	621.20	8768.9	31.26	7.11
60.0	25.6	0.82822	591.60	8641.5	31.99	6.96
70.0	24.5	0.81856	570.60	8510.6	32.69	6.82
83.0	23.1	0.80593	543.60	8336.8	33.58	6.64
90.0	21.8	0.79907	515.94	8240.4	34.70	6.42
100.0	20.8	0.78921	490.35	8099.9	34.70	6.42
110.0	20.2	0.77928	485.90	7960.3	35.33	6.29

CUADRO VI
CLOROBENCENO

t °C	σ	ρ	σ_M	L	σ_s	d . 10 ⁻⁸ cm
15.0	35.8	1.11177	777.20	9892.3	29.98	7.77
20.0	35.0	1.10640	762.40	9838.2	30.40	7.69
30.0	33.7	1.09562	738.90	9728.1	31.23	7.53
40.0	32.5	1.08476	717.27	9615.0	32.05	7.38
50.0	31.6	1.07389	702.07	9501.8	32.85	7.24
60.0	30.2	1.06295	675.60	9383.6	33.64	7.10
70.0	29.1	1.05197	655.51	9265.5	34.41	6.96
78.0	28.2	1.04315	638.70	9167.6	35.01	6.85
89.0	26.8	1.03096	611.86	9031.7	35.83	6.71
101.0	25.4	1.01738	585.00	8877.5	36.69	6.56
111.0	24.3	1.00643	563.78	8746.9	37.40	6.44
120.0	23.2	0.99631	541.87	8627.5	38.02	6.33

RESULTADOS

En las últimas columnas de los cuadros III y IV se encuentran tabulados los diámetros moleculares calculados para el benceno y el ciclohexano. Cuyos valores, en las proximidades de las temperaturas de fusión y de ebullición de ambos, resultan ser:

BENCENO

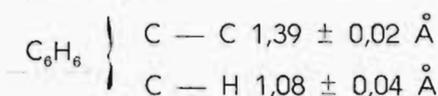
Diámetro molecular	Temperatura
7,1 Å	5,5° C
6,04 Å	80,0 ,,

CICLOHEXANO

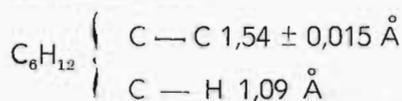
Diámetro molecular	Temperatura
7,29 Å	6,5° C
6,20 Å	80,0 ,,

Empleando el método de difracción electrónica por la sustancia en estado de vapor, se conocen los valores de las longitudes de los enlaces de estas moléculas (10):

BENCENO



CICLOHEXANO



Puesto que estas moléculas son coplanares y presentan la simetría exagonal, los valores de los enlaces C — C deberán de coincidir con las longitudes de los respectivos radios de los anillos de estas moléculas. Así, para el benceno, le corresponderá un radio del anillo de 1,4 Å de acuerdo con el enlace bencénico. Mientras, que para el ciclohexano, el radio del anillo valdrá 1,54 Å, ya que se trata de un enlace alifático.

Como estos valores del radio anular de la molécula son proporcionales al radio de la esfera de acción molecular; habrá de cumplirse, que a una molécula de mayor tamaño deberá de corresponderle una esfera de acción mayor, y recíprocamente. Como queda aquí expresado, partiendo de los valores hallados siguiendo nuestra teoría. (Fig. 4).

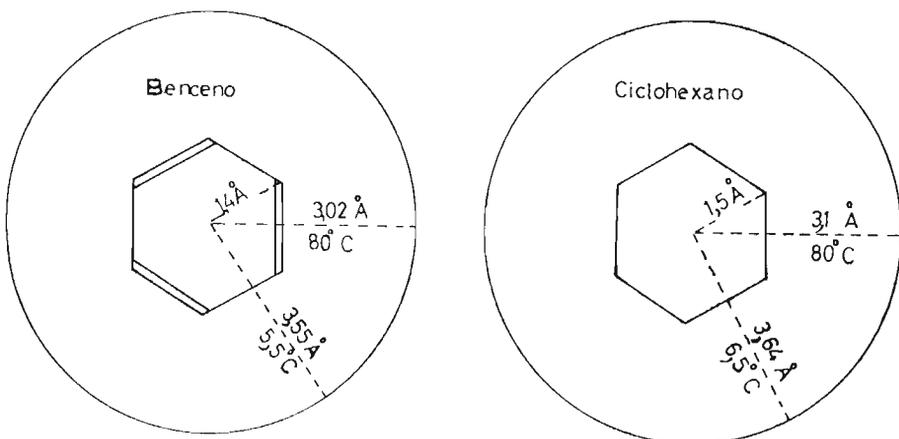


Figura 4

En las últimas columnas de los cuadros V y VI figuran los valores de los diámetros moleculares del tolueno y del clorobenceno. Habiéndose obtenido los siguientes diámetros moleculares de choque para líquidos a dos temperaturas distanciadas entre sí:

TOLUENO

Diámetro molecular

Temperatura

7,65 Å

15° C

6,29 ,,

110° C

CLOROBENCENO

Diámetro molecular

Temperatura

7,77 Å

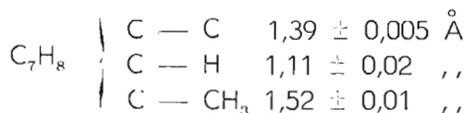
15° C

6,44 Å

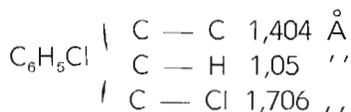
111° C

También, se conocen las longitudes de los enlaces de estas moléculas por el método de difracción de electrones por la sustancia en estado de vapor (11):

TOLUENO



CLOROBENCENO



De acuerdo con estos valores, las posiciones de los centros de masa de ambas moléculas, pueden calcularse sencillamente suponiendo que los ejes de los enlaces $C - CH_3$ y $C - Cl$ sean rígidos; obteniéndose desplazamientos de los centros de los anillos exagonales en el sentido de los enlaces $C - CH_3$ y $C - Cl$ que valen $0,47 \text{ \AA}$ y $0,99 \text{ \AA}$ respectivamente. (Fig. 5).

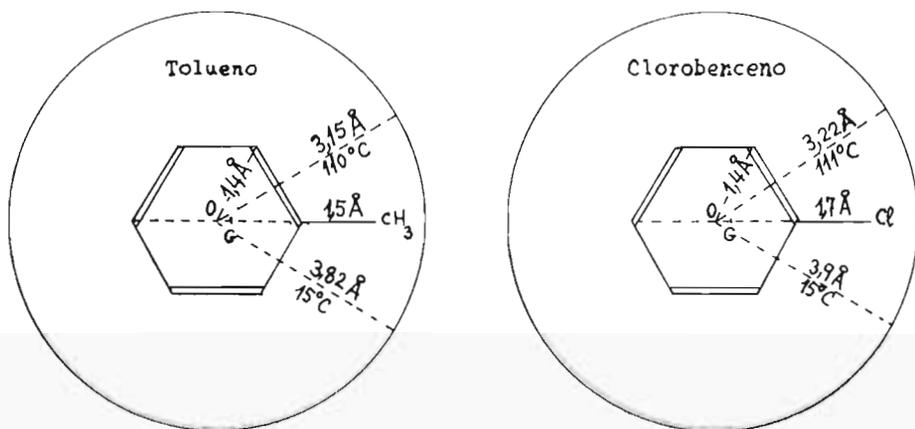


Figura 5

Ambas moléculas, al girar sobre los ejes mayores de sus momentos de inercia, darán lugar a la formación de elipsoides de revolución. Y aunque sería difícil, por este motivo, el predecir los diámetros medios de estas dos moléculas en sus movimientos

caóticos para el estado líquido. Sin embargo, es evidente, que los diámetros moleculares que han de presentar, habrán de ser mayores que los hallados para el benceno y el ciclohexano. Resultado, que también era de esperar de acuerdo con la teoría de la "resonancia", pues al admitir ésta varias estructuras moleculares en equilibrio, aumentará el espacio acción del sustituyente nuclear, a la vez que se puede preconizar una deformación de la molécula.

También, resulta algo mayor el diámetro molecular del clorobenceno al compararlo con el del tolueno.

BIBLIOGRAFIA

- (1) RAMSAY, SHIELDS.—*Phys. Chem.* 12, 431 (1893).
- (2) MADELUNG.—*Phys. Zeit.* 14, 729 (1913).
- (3) A. ESPURZ.—*Anales. Fis. Quim.* 38, 303 (1942).
- (4) S. MOKROUSHIN.—*Phil. Mag.* 48, 765 (1924).
- (5) A. ESPURZ.—*Anales. Fis. Quim.* 38, 306 (1942).
- (6) LECOMPTE DE NOUY.—*J. de Phys.* 6, 145 (1923).
- (7) *International Critical Tables*. Vol. III, págs. 29, 33 (1928).
- (8) W. J. JONES, S. T. BOWDEN.—*Phil. Mag.* 37, 480 (1946).
- (9) A. ESPURZ.—*Anales. Fis. Quim.* 38, 311 (1942).
- (10) G. W. WHELAND.—*Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, INC, New York (1961).
- (11) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. (Special Publication núm. 11). The Chemical Society. LONDON (1958).

DATOS SOBRE LAS PIZARRAS DE LUGO

POR

LUIS C. GARCIA DE FIGUEROLA

Laboratorio de Mineralogía y Petrología

RESUMEN

Se clasifican las pizarras de Lugo y Rábade como micacitas granatíferas y pizarras anfibólicas de distintos tipos, y pertenecientes a las facies de las anfibolitas almandínicas, subfacies de la estaurólita-almandino. Se admite se originaron en un sólo proceso metamórfico de tipo regional, y si la presión correspondiente se atribuye sólo a fuerzas hidrostáticas, la potencia de las rocas superpuestas alcanza valores de alrededor de 20 Km., según el diagrama de Fyfe y otros.

SUMMARY

The mineral assemblages of biotite schists and hornblende schists (with garnets, zoisite, quartz, feldspars, staurolite and others) in the proximity of Lugo and Rábade (Galicia) are considered corresponding to almandine-amphibolite facies, staurolite-almandine subfacies after Fyfe and others. They proceed to pelitic rocks and calcareous rocks.

The pressure corresponding to these subfacies if is purely hydrostatic, imply depths in the range 20 Km., after curves of Fyfe and others.

En la ciudad de Lugo afloran unas pizarras grises, o gris rojizas, de grano fino que a veces presentan bancos intercalados de otras más claras y verdosas, y de grano de mayor tamaño. Son bien visibles en el escarpe sobre el río Miño y tienen una horizontalidad muy marcada. La misma disposición se observa en otros puntos. Por ejemplo en Rábade donde las formaciones de color verdoso claro, y grano más grueso, sustituyen en gran manera a las de coloración gris o gris-rojizas. Al mismo tiempo presentan

distintos grados de pizarrosidad. Hacia el Oeste de la ciudad, y una vez pasado el río, aparecen rocas plutónicas de carácter ácido mientras que por el Norte encontramos unas formaciones igualmente horizontales, o casi horizontales, constituídas en gran parte por cuarcitas que pasan a verdaderas areniscas en algunos puntos. Como topográficamente se encuentran más altas que las pizarras que denominamos de Lugo, y salvo la presencia de alguna falla entre ellas, debemos admitir que se sitúan estratigráficamente encima. Localmente tanto las pizarras como las cuarcitas presentan evidentes signos de inclinación o franco buzamiento que parecen motivados por fallas.

El estudio de los ejemplares de las pizarras presenta algunas características que, independientemente de la descripción, clasificación y encuadre general entre las rocas de la región, quiero hacer resaltar aquí.

Las pizarras de tonos grises tienen una hojosidad muy marcada y están constituídas por biotita, cuarzo y granates a los que se asocian cantidades menores de pennina, moscovita, apatito, circón y algún opaco. Se las puede considerar como micacitas granatíferas. Los granates aparecen poiquilíticos con cuarzo que a veces va acompañado por algo de biotita y clorita. Prácticamente nunca se presentan con caras bien terminadas y bien por el contrario hay muchos con un carácter esquelético entre los granos de cuarzo. Tienden a alinearse en lechos paralelos a la hojosidad y no se han observado casos helicíticos. La turmalina es uehedral y zonada, en cristales pequeños. Con bastante probabilidad se trata de un chorlo autógeno mientras que los granos de circón situados fuera de la biotita tienen una forma redondeada y los considero como detríticos. Los opacos son pequeños y anhedrales. Por lo general presentan tendencia a ser más numerosos en algunas bandas paralelas a la hojosidad.

La biotita es el constituyente fémico dominante y se presenta siempre en pequeñas láminas alargadas y mal terminadas entre los granos de cuarzo. Su paralelismo es de gran perfección de forma que la cara (001) tiene prácticamente siempre la misma orientación. Es muy probable que nos encontremos ante una roca con la llamada "esquistosidad de cristalización". Hay sin embargo dos excepciones interesantes.

Una se localiza en las proximidades de los granates donde las líneas se curvan como si hubieran sido empujadas por el crecimiento de este mineral (fig. 1). Este mismo hecho ha sido repetidamente observado y descrito en muchas pizarras granatíferas. Pero aquí encontramos simultáneamente otras distorsiones similares sin que en su interior aparezcan los granates, si no que está ocupado por cuarzo y laminillas desordenadas de biotita (fig. 2).



Fig. 1.—Nódulo de las micacitas granatíferas con un granate anhedral. 1 granate. 2. biotita. 3. cuarzo. (Dibujo sobre una fotografía microscópica. Aumento aproximado 40 d.).

Tendremos que admitir una de estas dos suposiciones: a) que los granates han desaparecido de estos nódulos pasando a biotita con cuarzo, y b) que en estos nódulos no haya existido nunca el granate. En el primer supuesto, y a parte de tener que admitir un aporte de potasio, debiéramos de encontrar en algunos inmediatos los clásicos ritmos kelifíticos, o bien una envoltura de biotita. Ninguno de los dos casos se encuentra aquí, e incluso cuando localizamos algo de biotita con el granate tiende a aparecer hacia su interior. Por último también encontramos en parte de la biotita de los nódulos algunos circones con sus halos correspon-

diente, y los granates no contienen, al parecer, este elemento. En el segundo supuesto tenemos que admitir que la formación de los nódulos no viene condicionada por el crecimiento del granate. Es decir que habría otra causa para la distorsión de las líneas de

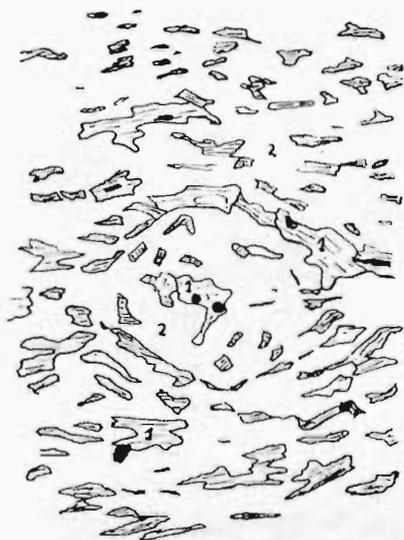


Fig. 2.—Nódulo en las micacitas granatíferas sin granate. 1, biotita a veces con halos pleocróicos 2, cuarzo. (Dibujo sobre una fotografía microscópica. Aumento aproximado de 40 d.).

biotita, y que en estos puntos se forma o no el granate. Sería una condición necesaria para su nucleación, y la curvatura no tendría lugar por la plasticidad del medio en que crecen.

La otra distorsión de las líneas de la biotita es a escala un poco mayor y está relacionada con la presencia de algunos lentejones o verdaderas capitas, más o menos nodulosas, de material leucocrático visibles a simple vista. La estructura de estas capitas es groseramente en bandas paralelas y se puede sintetizar de la forma siguiente: Comienza hacia fuera por una banda exenta de biotita y granates por lo que en el microscopio da la impresión de una protocuarcita muy pura. Hacia su parte más interna aparece bruscamente otra banda de sólo biotita o de biotita y granates con muy poco o casi nada de cuarzo. La mica presenta una

débil ordenación paralela y con muchos halos pleocróicos. Los granates son ahora euhedrales con muy poco cuarzo poiquilítico con estructura zonada en tres partes de límites no muy precisos. La intermedia, más oscura y con mayor cantidad de cuarzo presenta a la vez en su interior laminillas pequeñas de biotita con los correspondientes halos pleocróicos (fig. 3). A veces parte del granate está sustituido por clorita o por clorita y biotita (fig. 4).

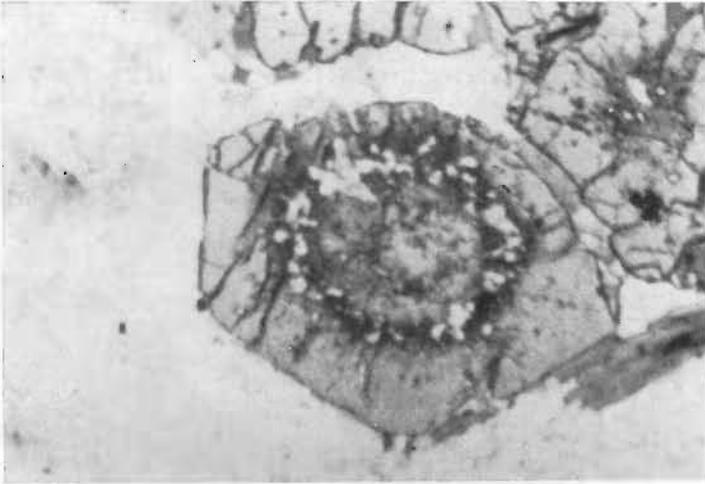


Fig. 3.—Granate euhedral de una banda leucocrática de las micacitas granatíferas. Se puede observar el carácter zonado del mismo y como la zona intermedia contiene bastante cuarzo incluido. L. N. 35 D. aproximado.

Comparando estos granates de la banda biotítica con los otros que se encuentran en los nódulos de la micacita se ve que los que crecen en contacto con el cuarzo son mucho más irregulares que los que lo hacen con la biotita. Incluso los zonados aparecen más esqueléticos en su zona intermedia, rica en cuarzo, y luego otra vez idiomórficos en el exterior. Este hecho es importante y demuestra que el carácter euhedral no depende sólo de la fuerza de cristalización $\left(\frac{1}{v} = \frac{d}{M} \right)$ si no que viene también condicionado por el medio.

El núcleo central de la banda leucocrática presenta una composición mineralógica compleja con feldespatos en láminas

grandes que incluyen otros minerales. En especial el potásico contiene biotita, moscovita y cuarzo (que aparece lobulado recordando algo la estructura pegmática). Hay también plagioclasas ácidas y estaurólita en cristales irregulares y poco cribosos.

Como estas bandas con paralelas a la pizarrosidad, es decir que también adoptan una posición horizontal, debemos admitir que o bien se originaron por una diferencia en la roca sedimenta-

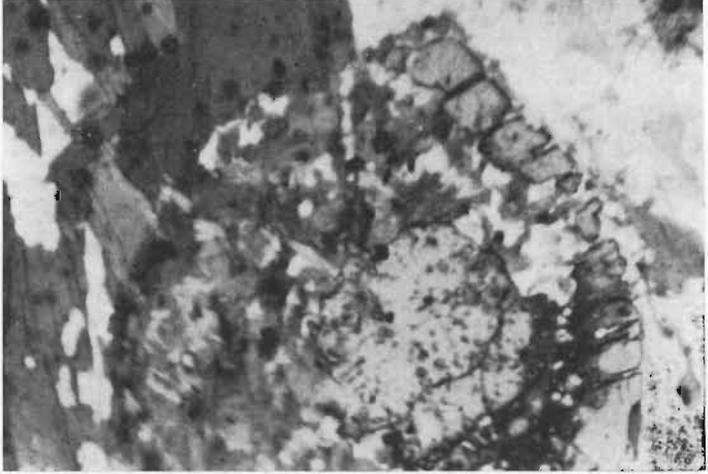


Fig 4.—Granate ligado a la zona biotítica de la banda leucocrática Parte del mismo está sustituido por clorita y laminillas de biotita desordenadas y bien diferente de las láminas grandes que aparecen en la parte inferior de la fotografía. L. N. 35 D. aproximado).

ria, o bien por un aporte que se localiza (sin ningún antecedente) en lechos paralelos a la esquistosidad de cristalización. En el primer caso tendríamos que la roca sedimentaria no ha sufrido distorsión alguna. En el segundo, y dado que la esquistosidad es motivada por la biotita, la fuerza sería de carga y no de compresión lateral. En el fondo ambas hipótesis nos conducen a un punto de vista muy similar: A un metamorfismo sin movilidad de los sedimentos en la zona de observación. De darse este hecho en una zona mayor estaríamos ante un proceso anorogénico.

Las pizarras más claras y verdosas entran en contacto con las micacitas anteriores de una forma brusca, y que cuando menos en los ejemplares y en el microscopio es concordante con la

pizarrosidad general. Hay preparaciones de Rábade en que aparecen ambas rocas muy concordantes y separadas por una banda de 0,5 mm. de potencia constituida exclusivamente por cuarzo de un tamaño algo mayor al normal. A un lado de la misma la composición es de cuarzo-biotita-granate, tal como en las micacitas grantíferas citadas antes, y del otro aparece la asociación de cuarzo-anfibol-granate (plagioclasas ácidas, clorita) que viene a ser la composición más frecuente en los ejemplares recogidos. Hay sin embargo dos casos diferentes.

El primero es la presencia junto al anfíbol de un poco de biotita como ocurre en algunos ejemplares obtenidos en el corte de Lugo entre las micacitas granatíferas. La biotita, siempre muy escasa parece concentrarse en lechos paralelos a la dirección general. Está ligada por veces íntimamente al anfíbol e incluso incluida en él.

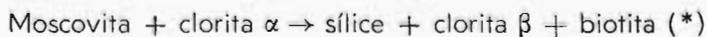
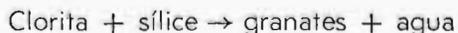
El otro corresponde a algunos ejemplares de Rábade y presentan una composición mineralógica bastante compleja pues contienen además de los citados antes, mucha zoisita y/o clinozoisita y menor proporción de estauroлита y esfena ligados a cantidades muy pequeñas de circón, apatito, algo de calcita y quizás un poco de silimanita junto a la estauroлита. La zoisita es con mucho un mineral esencial en algunas preparaciones. Granuda y de bordes muy netos contiene a veces inclusiones de cuarzo. Por el valor del ángulo de los ejes ópticos ($2V = 60^\circ - 61^\circ$), en algunos ejemplares mayores, y el color anómalo de otros más pequeños puede que nos encontremos con zoisita tanto ferrífera como no ferrífera, si seguimos a Kerr (6). Su exfoliación es pobre y según (010). La estauroлита aparece en cristales generalmente alargados y grandes (1,6 mm. cuando más). También se presenta euhedral en secciones paralelas a (001) incluyendo cuarzo y zoisita, y presentando un débil pleocroismo entorno a las inclusiones de cuarzo. Pasa a una masa criptocristalina indiferenciada en la que parece existir pequeñas formaciones fibrosas que interpretamos como silimanita. Hay también algunos cristales de esfena.

Los granates son de una coloración algo más clara que los de las micacitas pero por lo demás presentan caracteres muy similares. De formas anhedrales o esqueléticos incluyen cuarzo o cre-

cen entre los cristales de este mineral y de la zoisita. Si bien su mayor abundancia es en bandas paralelas a la dirección general menos abundantes en zoisita y más rica en anfíbol. Este último elemento se presenta con tendencia enhedral, muy poiquilítico en cuarzo y nunca están distorsionados por los granates. Los cristales son alargados con pocas secciones basales. En algunos puntos están algo alteradas a clorita y contienen halos pleocróicos de circones muy pequeños. También es frecuente ver algo de calcita en filoncillos muy finos dentro del anfíbol y que tiene todo el aspecto de ser de carácter secundario. En las preparaciones que contienen estaurólita, en anfíbol aparece en zonas o bandas sin entrar en contacto con dicho mineral. Las medidas dan valores algo variables. El de 2V está comprendido entre 68° y 80°, si bien dominan más los próximos a la última cifra. $Z \wedge c$ es de —12 a —14.

Se trata pues de una horblenda común y en general la roca la consideramos como una pizarra anfibólica con granates, si bien presenta variedades por los otros componentes: Zoisita, clinozoisita, estaurólita, plagioclasas, etc. Dada la concordancia con las micacitas granatíferas, y que a veces parecen constituir lechos dentro de ellas, es presumible que se originaron en el mismo proceso metamórfico. Las diferencias entre ambas, o entre sus tipos, serían motivados por diferencias en los sedimentos originarios.

Podemos intentar ahora su clasificación en las facies metamórficas. De acuerdo con Ramberg (7) estaríamos dentro de las facies de las anfíbolitas con albíta y epidota, siendo clásicas las dos ecuaciones siguientes para los componentes fémcicos de las micacitas granatíferas:



O bien en la segunda, la moscovita puede estar sustituida por cualquier otro mineral de baja temperatura y composición similar.

La presencia de estaurólita en las pizarras anfibólicas o en algunos lentejones dentro de las micacitas granatíferas puede considerarse como un mineral típico de estas facies según Turner (8).

(*) Llamamos clorita α a la ferromagnésica y clorita β a la aluminica.

dientes a las anfibolitas con albita y epidota (que en parte se consideran como de contacto), y la antigua de las anfibolitas la denominan de las anfibolitas almandínicas subdividiéndola en cuatro subfacies. Tres de las cuales se corresponden con las establecidas por Francis para la secuencia pelítica de Highland (Escocia) (3). La cuarta corresponde a una asociación de silimanita almandino y moscovita que según los autores es probable se origine en condiciones de baja presión.

Las pizarras anfibólicas que estudiamos se pueden incluir en la subfacie de la estauroлита-almandino que es la más inferior respecto a la temperatura de formación. Las micacitas granatíferas también encajan perfectamente dentro de ella, aunque podrían colocarse igualmente en la parte más alta de las facies de las pizarras verdes. Es decir en la subfacie del cuarzo-albita-epidota-almandino.

En el diagrama de presiones y temperaturas de la fig. 6 situamos la posición de estas facies. Dicho diagrama está tomado

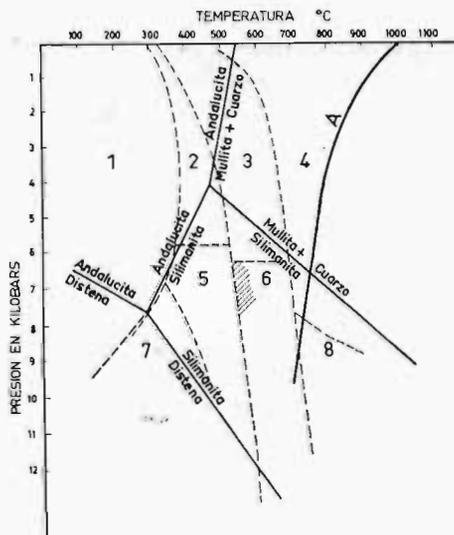


Fig. 6.—Diagrama de P.-T. con la posición de la subfacies de la estauroлита-almandino: Facies: 1 = Zeolitas. 2 = Cornubianitas con albita y epidota. 3 = Cornubianitas hornbléndicas. 4 = Cornubianitas piroxénicas. 5 = Pizarras verdes. 6 = Anfibolitas. 7 = Pizarras glaucofánicas. 8 = Granulitas.

A = Curva de fusión del granito según Fyfe y otros.

parcialmente de Green (5), e igual que este autor señalamos los campos de estabilidad de los silicatos de aluminio determinados experimentalmente por Clark (1) y Clark y otros (2), que parecen limitados por transformaciones bastante independientes de la presencia de otros minerales. En nuestro caso no aparecen estos componentes con la excepción de la probable silimanita ligada a la estaurólita. Esto nos da idea de que estamos en un medio relativamente pobre en alúmina, pero de todas formas el área señalada queda dentro del campo de la silimanita.

Por las coordenadas de la figura puede verse que se precisa una temperatura de alrededor de 500° y una presión superior a los 6 kilobars. Si admitimos que ésta ha sido puramente hidrostática se obtienen una profundidad del orden de los 20 Km. Por los conocimientos actuales que tenemos sobre la historia geológica de Galicia este valor parece excesivo ya que se supone emergió cuando más tarde en el Hercínico. La máxima potencia de todo el Paleozóico Inferior no alcanza en la Península espesores similares.

Estamos ante una aparente contradicción y cuyas vías de solución pueden ser muchas. Entre otras tenemos: 1) que se trate de una formación sedimentaria muy anterior al Cámbrico que permaneció inalterable durante algunas orogíneas. 2) que independiente de su edad haya sido recubierta por potentes formaciones bien mediante fallas inversas, mantos de corrimiento, etc. 3) que el carácter de horizontalidad sea más aparente que real, y hayan actuado durante el metamorfismo fuerzas laterales y el bloque desnivelado posteriormente. 4) que el diagrama de Fyfe y otros no tenga un valor planetario y que por la presencia de algunos elementos químicos, la génesis de estas facies pueda producirse a menor presión y temperatura.

Cualquiera que sea la solución no cabe duda que nos encontramos con un caso interesante y quizás único en la Península, pues si bien asociaciones mineralógicas similares se encuentran en otros puntos, la horizontalidad (aparente o real) introduce un factor geológico poco usual.

En cuanto al carácter general de los sedimentos originales creo no ofrece grandes dificultades aún sin contar con los corres-

pondientes análisis químicos. Se trataría de sedimentos de carácter pelítico con intercalación de lechos o lentejones grandes de pelitas calcáreas o calizas impuras. Dentro de estos últimos habría bandas o zonas de mayor contenido en alúmina. Una consecuencia lógica es que en el cemento de las petitas no calcáreas las arcillas dominantes serían del grupo de la illita o grauconita mejor que de la caolinita, y ambos filosilicatos son propios de sedimentos marinos.

REFERENCIAS

- (1) CLARK, S. P.—*A redetermination of equilibrium relations between kyanite and sillimanite*. Am. Jour. Scien. v. 259.
- (2) ————ROBERTSON, E. C. and BIRCH, A. F.—*Experimental determination of kyanite-sillimanite equilibrium relations at high temperatures and pressures*. Am. Jour. Scien., v. 255 (1957).
- (3) FRANCIS, G. H.—*Facies boundaries in pelites in the middle grades of regional metamorphism*. Geol. Mag. v. 93 (1956).
- (4) PYFE, W. S., TURNER, F. J. and VERHOOGEN, J.—*Metamorphic relations and metamorphic facies*. Geol. Soc. Amer. Mem. 73 (1859).
- (5) GREEN, J. C.—*High-level metamorphism of pelitic rocks in Northern New Hampshire*. Am. Mineral, v. 48 nos. 9 y 10 (1963).
- (6) KERR, P. F.—*Optical Mineralogy*. Third Edit. McGraw Hill (1959).
- (7) RAMBERG, H.—*The origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks*. Chicago, Univ. press. (1952).
- (8) TURNER, F. J.—*Mineralogical and structural evolution of the metamorphic rocks*. Mem. Geol. Soc. Am. 30 (1948).
- (9) ————and VERHOOGEN, J.—*Igneous and Metamorphic Petrology*. McGraw Hill (1960).

