

Tesis de Posgrado

Intento de oxidimetría diferencial sobre los halogenuros

Capaccioli, Jorge Hugo

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Capaccioli, Jorge Hugo. (1953). Intento de oxidimetría diferencial sobre los halogenuros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0744_Capaccioli.pdf

Cita tipo Chicago:

Capaccioli, Jorge Hugo. "Intento de oxidimetría diferencial sobre los halogenuros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0744_Capaccioli.pdf

FCFMA

INSTITUTO DE QUÍMICA DIFERENCIAL

SOBRE LOS HALOGENURAS

Tesis presentada para
optar al título de Doctor en
Química.

Jorge Hugo Capoccioli

1953

TESIS 744

tesis 744

INTENTO DE OXIDIMETRÍA DIFERENCIAL SOBRE LOS HALOGENUROS

Tesis presentada para optar al
título de Doctor en Química

Jorge H. Capaccioli- 1953 -

RESUMEN.-

En este trabajo se han probado distintos métodos tendientes a resolver el problema de determinar separadamente a los halógenos cuando están mezclados entre sí.

a) Respecto a la modificación ensayada del método de Berg, se ha demostrado que es capaz de dar resultados muy buenos para la determinación de yoduros. La aplicación del procedimiento a mezclas de cloruro y yoduro da también resultados excelentes. En cambio si se lo intenta extender al análisis de mezclas de yoduro y bromuro, se demuestra que se obtienen resultados ligeramente altos, provenientes de una ligera reacción entre el permanganato y el bromuro.

Para la determinación del yoduro se estableció que la acidez más conveniente es de 1 a 2 N en H_2SO_4 . Con acidez mucho mayor se producen errores debidos a la oxidación del yoduro por el oxígeno atmosférico y al ataque de la acetona por el permanganato. Una acidez demasiado elevada tampoco es conveniente porque retarda la reacción entre el yodo y la acetona.

b) La extensión del procedimiento anterior para utilizar dicromato como agente oxidante da resultados pobres; hay que trabajar en medio mucho más ácido y la oxidación del yoduro a yodo por el oxígeno atmosférico, catalizada por el ion cromo, juega un papel importante. Los resultados son bajos y la reproducibilidad de las determinaciones es desfavorable; estas desventajas no son compensadas por el hecho de que se produce un menor ataque del bromuro por el agente oxidante empleado.

Es mucho más conveniente el empleo de sal cénica como reactivo oxidimétrico; la exactitud y reproducibilidad de los resultados es tan buena como en el caso de las valoraciones con permanganato, con la ventaja adicional de que cantidades moderadas de bromuro apenas interfieren.

c) Se ha ensayado eliminar al yoduro de sus mezclas con cloruro (eventualmente bromuro) por medio de la acción oxidante del hierro férrico, para determinar luego el halógeno residual por argentimetría. El procedimiento es peligroso pues puede no eliminarse todo el yoduro o perderse ácido clorhídrico durante el proceso de oxidación. Deben cuidarse mucho las condiciones experimentales, sobre todo no dejar que la solución disminuya su volumen por evaporación por debajo de un determinado valor. Cuidando estos detalles los resultados pueden alcanzar una exactitud del 1%.

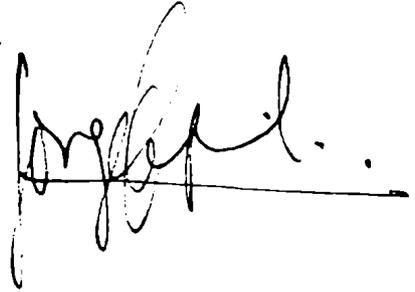
D) Finalmente aprovechando la propiedad del dicromato y del hierro

TESIS: 744

férrica, se liberar el halógeno de los yoduros pero no de los cloruros y, dentro de ciertos límites, de los bromuros, se ensayó separar al yodo por extracción con un solvente inmisible o por destilación, y valorar al yodo así aislado con solución de tiosulfato. En general los resultados son bastante satisfactorios, y se puede determinar yoduro en presencia de 5 ó 10 veces más bromuro. Para un exceso mayor de bromuro queda abierta la posibilidad de ensayar una separación en dos pasos (doble destilación) o separar previamente al yoduro más una pequeña porción del bromuro, por medio de una separación semi-separativa con sal de plata, seguida por una disgregación del insoluble y aplicar luego el proceso de destilación.

Para explicar algunos resultados experimentales, se ha emitido la hipótesis de que el yodo en presencia de bromuro, forma un complejo semejante al que se forma entre el yodo y el yoduro.

-----e0e-----



Al Doctor Reinaldo Vanzossi, mi más sincero reconocimiento por la dirección de este trabajo.

Agradesco también al Doctor José María Bach su gentileza al evacuar diversas consultas.

INDICE

	Pág.
A) INTRODUCCION	1
B) PARTE EXPERIMENTAL	11
I) Aplicación del método de Berg a la valoración del yoduro en soluciones puras, y a mezclas del mismo con cloruro y bromuro, empleando permanganato como agente oxidante	14
II) Extensión de dicho método; empleo de dicromato y de sal cérica como oxidantes, en reemplazo del permanganato	26
III) Intento de eliminación del yoduro con sal férrica, y posterior argentimetría del cloruro residual	35
IV) Liberación del yodo, con sal férrica y dicromato, de mezclas de yoduro con cloruros y bromuros, y subsiguiente extracción o destilación del elemento libre.	45
V) Conclusiones	56
C) BIBLIOGRAFIA	59

—ooOoo—

A - INTRODUCCION

No existe hasta el momento una marcha analítica general que permita determinar individualmente los cloruros, bromuros y yoduros en una mezcla en la cual estén presentes los tres halogenuros. En general se han desarrollado procedimientos que permiten el dosaje en mezclas binarias, o de uno de ellos en presencia de los otros dos. Evidentemente cada caso particular presenta un problema distinto, en el que debe tomarse en cuenta que halogenuro interesa en especial y la proporción relativa en que se encuentran los mismos en la mezcla.

La argentimetría aplicada directamente a la mezcla de los tres iones, sólo permite determinar el contenido de halógeno total si se aplica el método de Volhard. En cambio si se valora potenciométricamente una mezcla de los tres haluros, se observan tres saltos de potencial y se podrá deducir la cantidad de cada ión presente. Sin embargo este procedimiento está limitado a soluciones que contengan proporciones más o menos similares de los tres aniones en cuestión, caso que en la práctica se presenta rara vez. Además, en la valoración potenciométrica de una mezcla de Br^- y Cl^- , cerca del final precipitan juntos BrAg y ClAg , y el punto final no resulta bien definido. En cambio es más exacto para I^- en presencia de Cl^- o Br^- (25).

Otra posibilidad es llevar a cabo una valoración diferencial con AgNO_3 , empleando indicadores de adsorción apropiados, tales como tio-

flavina S, etc., y en algunos casos con luz ultravioleta. El yoduro puede valorarse con AgNO_3 empleando nitrato de bismuto-cincomina como indicador (67) o empleando el color azul del complejo almidón-yodo-yoduro (56) y (17).

Un procedimiento moderno, aun en desarrollo, se basa en la separación cromatográfica, adsorbiendo Cl^- y Br^- sobre resinas de intercambio iónico (57).

Pero los métodos que más se han generalizados son los basados en procesos de óxido-reducción. En todos estos se trata de encontrar un oxidante que provea el potencial de oxidación necesario para liberar al halógeno libre, o pasar a yodato, bromato, compuesto interhalogenado, etc., de modo de atacar a uno o más de ellos dejando inalterado al tercero.

Los potenciales normales de oxidación de los halógenos (referidos al potencial normal de hidrógeno) son los siguientes (46) y (47):



Los distintos autores han empleado una gran variedad de agentes oxidantes. Así Gooch y Blumenthal (11) y (29) emplearon ácido selénico y seleniato de sodio para oxidar al bromuro mezclado con cloruro. Gooch y Cole (30) y (19) indican que el ácido telúrico también es capaz de oxidar al bromuro (y al yoduro). Tales métodos requieren reactivos costosos y no han llegado a popularizarse, datan de 1913.

También pueden emplearse como oxidantes los óxidos de diversos metales; así Orlov (53) oxida Br^- a Br_2 con MnO_2 en medio sulfúrico; Herting (33) emplea PbO_2 en ácido acético al 50 %, y este mismo es empleado por Cousin y Dufour (20) en su procedimiento para determinar a los tres elementos, operando también en medio en medio acético diluido. El CrO_3 en medio sulfúrico fue empleado por Clausmann (18) y por Evans (24), y en medio nítrico por Kapur et al. (35) para atacar al Br^- en presencia de Cl^- . La oxidación del I^- a ClI con MnO_2 es citada por Gorbachev (31).

El cloro es capaz de oxidar al Br^- y al I^- ; esta propiedad es aprovechada por Newton (52), quien emplea agua de cloro para determinar Br^- en presencia de un gran exceso de Cl^- .

Kendall (36) propone oxidar el I^- a IO_3^- con ClO_2Na en solución acidificada con H_3PO_4 , eliminando luego el exceso de cloro con fenol. Luego agrega IK en exceso y valora el I_2 liberado.

Jannash (34) intentó separar a los tres halógenos oxidando con H_2O_2 , destilando y recogiendo en sulfato de hidrazina amoniacal, etc.; Caven también trató de eliminar el I^- con H_2O_2 , trabajando en medio acético (14).

La propiedad del nitrito, de actuar selectivamente sobre el I^- , es la base de un método de Kolthoff (39) para eliminar I^- y determinar pequeñas cantidades de Cl^- o Br^- residual. Con una técnica distinta, el nitrito se emplea para analizar sal iodizada (41).

El método de Winkler (72) permite determinar Br^- en presencia de una pequeña cantidad de Cl^- (20 mg. en 100 ml. de solución). Se basa en la oxidación del Br^- a Br_2 con MnO_4K , en medio sulfúrico,

y posterior destilación del halógeno. Freeman (25) introdujo algunas mejoras al método. Wales (71) indica que dicho método de Winkler da 99,43 a 100,83% de los resultados teóricos. Kolthoff y Yutzy (43) modificaron el método de d'Ans (3) y de Van der Meulen (50) para determinar Br^- luego de oxidarlo a BrO_3^- con solución de ClO_2Na . Al principio se empleaba H_2O_2 para eliminar el exceso de oxidante; Szabo (65) en cambio lo reduce con formiato de sodio. Kolthoff asegura que su procedimiento da resultados precisos, exactos y rápidos. Con 10 ml. o más de Br^- 0,001 M la exactitud es de 1%; con 10 ml. de Br^- 0,01 M es de 0,3%. El procedimiento es aplicable a la determinación de Br^- en cloruros comerciales, y con algunas modificaciones puede emplearse para determinar Br^- en mezclas de ClAg y BrAg , aún en presencia de colorantes y gelatina.

Michiels y Tongarino (51) encontraron que el método de Andrews (1) para la titulación de I^- es específica en presencia de Cl^- y Br^- .

Winkler ideó también un método (73) para determinar pequeñas cantidades de I^- en presencia de Br^- y Cl^- ; se basa en una oxidación con BrO_3^- en presencia de Br^- , se forma I_2 que se combina con el Br_2 para dar BrI , que se disuelve en cloroformo. Este método ha sido aplicado al análisis de sal yodizada por Sadusk y Ball (59), que demostraron que es exacto para determinar pequeñas cantidades de I^- .

Dugarsky (13) introdujo el uso del yodato para oxidar al I^- y al Br^- a los halógenos libres; luego los expulsaba por ebullición

y determinaba el cloruro residual. Andrews (2) mejoró el método y lo aplicó a la determinación de Cl^- en bromuros comerciales.

A una concentración de H^+ que sobrepase cierto valor, el IO_3^- también puede oxidar al Cl^- ; el procedimiento fué modificado por Kolthoff (38), y su método fué aplicado por Schigel (63). Pappé (54) emplea el IO_3^- con buenos resultados en mezclas inorgánicas y estableció que la presencia de metales, salvo Hg y As, no interfiere. Berry (8) reduce el exceso de yodato con amalgama de zinc luego de expulsar al bromo por ebullición, y valora al I^- así obtenido con una nueva cantidad de IO_3^- .

Kholmogorov y Fedorova (37) también emplean IO_3^- para oxidar al Br^- y expulsarlo por ebullición; valoran el exceso de IO_3^- por yodometría. Si hay I^- lo eliminan previamente con nitrito.

Denzel (21) utiliza BrO_3^- para oxidar al Br^- , extrae al halógeno libre con CCl_4 , recoge sobre solución de IK y valora con tiosulfato. Este procedimiento permite determinar Br^- en presencia de Cl^- .

El permanganato es un agente oxidante enérgico; en determinadas condiciones puede oxidar I^- a IO_3^- y Br^- y Cl^- a Br_2 y Cl_2 ; ésta es la base del método de Balchikov (5) para determinar Br^- en presencia de Cl^- y I^- . El permanganato en "buffer" de $\text{SO}_4\text{H}-\text{SO}_4\text{K}_2$ pasa cuantitativamente al I^- a O_3I^- y al Br^- a Br_2 , mientras que el Cl^- no se oxida (9) y (10).

Edwards, Nanji y Parkes (22) emplean permanganato en presencia de ácido fosfórico para determinar Br^- en presencia de grandes cantidades de Cl^- . Si hay I^- presente, en su mayoría pasa a IO_3^- .

Luego destilan el Br_2 libre, recogen en IK y valoran con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,02 N.

Barnobey (6) impide la separación de Cl_2 y Br_2 libres al oxidar I^- con Permanganato agregando SO_4Mn y H_3PO_4 .

Hartner (32) emplea el MnO_4K para cantidades mínimas de Br^- (de 10 a 2000 microgramos) en gran exceso de Cl^- ; trabaja en presencia de SO_4Mn , y la valoración final es con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,001 N.

El MnO_4^- fué empleado por Gorbachev y Kasatkina (31) para oxidar el I^- a ClI ; valoran directamente con solución de permanganato 0,02 a 0,1 N.

En cambio Bray y McKay (12) oxidan el I^- a I_2 con MnO_4^- , pero luego extraen el halógeno libre con Cl_4C y lo valoran con tiosulfato. Para determinar Cl^- en IK, puede oxidarse el I^- con permanganato y destruirse el exceso de este último con H_2O_2 , extrayendo luego el yodo libre con benceno y valorando el residuo de Cl^- con AgNO_3 (55).

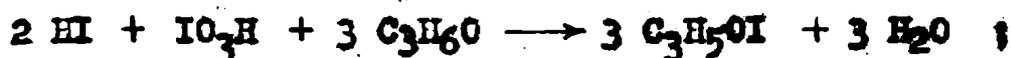
El Ce^{4+} también es un agente oxidante energético. Freeman lo empleó para atacar al Br^- y al I^- (27).

El valor del potencial de oxidación del hierro férrico lo hace apto para atacar al I^- . Aplicando esta propiedad Rupp y Horn (58) emplean alumbre férrico amónico o cloruro férrico; Caven emplea alumbre férrico (14) y determina el hierro ferroso formado con dicromato. Gorbachev (31) prefiere el hierro férrico al permanganato para aplicar el procedimiento de extracción del yodo liberado y eventual valoración con tiosulfato. Cousin y

Dufour (20) liberan el I_2 por medio de una solución saturada de alumbre férrico amónico, destilan recogiendo en una solución enfriada de IK , y valoran el I_2 con $S_2O_3Na_2$ 0,1 N. Erber (23) trabaja con Cl_3Fe ; y Freeman (26) también aplica la oxidación diferencial con Fe^{+++} , arrastrando luego al yodo liberado con una corriente de CO_2 para recogerlo en IK .

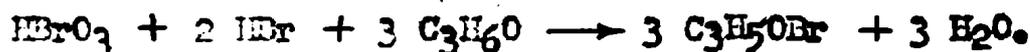
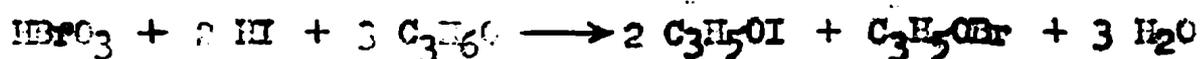
Kunft (44) brinda un sumario muy completo de los muchos métodos para analizar una mezcla de halogenuros, hasta el año 1924.

Berg desarrolló un procedimiento (7) en el cual los halógenos liberados, en vez de ser expulsados por ebullición, reaccionan con acetona. El oxidante que empleó originariamente fué el IO_3^- ; tiene lugar la reacción siguiente:



bajo condiciones determinadas la reacción tiene lugar cuantitativamente, sin que se oxiden el BrH y el ClH . La monoyodoacetona formada no interfiere de ninguna manera ni reacciona con $AgNO_3$, de modo que luego pueden determinarse los restantes halógenos. Este último problema fué estudiado recientemente por Verob'ev (69) y (70). En realidad sólo a temperatura de ebullición la monobromo- y monoyodo-acetona reaccionan con el $AgNO_3$ dando un precipitado al cabo de un cierto tiempo. En cambio de 0 a $60^\circ C$ no se produce ninguna reacción.

Si se emplea el BrO_3^- en solución fuertemente ácida se oxidan el I^- y el Br^- , teniendo lugar las reacciones siguientes:



El exceso de BrO_3^- se destruye mediante el agregado de sal ferrosa y el Cl^- se valora de acuerdo al método de Volhard.

McAlpine (49) modificó el método, empleando permanganato, cuyo exceso se destruye con H_2O_2 . Si hay mucho Br^- debe trabajarse con mayor acidez, y la oxidación del Cl^- se previene entonces con el agregado de sal manganesa.

Lang y Messinger (45) aplicaron el procedimiento de Berg, valorando luego el cloruro residual con AgNO_3 usando azul de difenilamina como indicador de adsorción.

Frost (28) indica que con el procedimiento de Berg es posible determinar de 0,05 a 25% de Cl^- en bromuros.

Volthoff y Lingane (40) en un estudio para emplear un yoduro de potasio muy puro, especialmente preparado, como droga patrón para oxidimetría, probaron la valoración directa de I^- en presencia de acetona, con permanganato y con sulfato cérico. Sus resultados indican que con soluciones 0,1 N de dichos agentes oxidantes se obtienen buenos resultados, pero éstos son ligeramente altos empleando soluciones 0,01 N.

Esta titulación directa con permanganato ha sido también estudiada por Calsi y Copollo (15) y (16). La valoración de I^- con sulfato cérico ha sido ensayada por Lewis (48), para titular directamente hasta un punto final, que observa con fenantrolina ferrosa. Trabaja con acidez sulfúrica algo menor de 1 N, aunque

indica que se obtienen buenos resultados dentro de límites de acidez más o menos amplios. En cantidades moderadas, Cl^- y Br^- provocan resultados apenas más altos.

Entre los trabajos aparecidos últimamente figuran la oxidación de I^- a IO_3^- por bromo en H_2SO_4 diluido, seguida del agregado de NaOH y polarografía de la solución (68); el empleo de agua de cloro para oxidar Br^- a ClBr por Schulek et al. (61) y de hipoyodito e hipobromito para oxidar I^- a IO_3^- (62).

Finalmente se ha indicado que la oxidación del Br^- por Cl_2 ocurre en dos etapas: a $\text{pH} \approx 6,5-7,5$ se forma HBrO ; una oxidación ulterior de éste da Cl_5Br , que a su vez por hidrólisis se transforma en BrO_3^- . A $\text{pH} \approx 8,5-9,0$ dicha hidrólisis se produce con velocidad tal que puede aprovecharse con fines analíticos. Empleando este método se obtienen buenos resultados con cantidades de Br^- comprendidas entre 0,1 y 25,0 mg. (66).

Los métodos standard de la Association of Official Agricultural Chemists (4) comprenden una oxidación con MnO_4K en medio alcalino (luego de precipitar Ca y Mg) para separar I^- de Cl^- :



El exceso de permanganato puede destruirse con alcohol o H_2O_2 .

Para Br^- en presencia de Cl^- , indica oxidación con CrO_3 (cuyo exceso se destruye luego con H_2O_2), y aspiración del Br_2 formado para recogerlo sobre sulfito. Si hay I^- presente, se oxida a I_2 con $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ y se destila con vapor el halógeno libre; luego procede como en el caso anterior.

En el presente trabajo se ensayan la valoración directa del yoduro con permanganato, aplicando una modificación del método de Berg (7), y los efectos que en dicha valoración causa el agregado de bromuro y de cloruro. Luego se intenta extender dicho método para emplear otros agentes oxidantes, tales como el dicromato y el sulfato cérico, probando también el efecto que provoca el agregado de Cl^- y Br^- .

Se ensaya también si es posible valorar el cloruro de una mezcla de Cl^- y I^- , luego de eliminar a este último por medio de la acción oxidante del hierro férrico.

Finalmente se trata la separación de pequeñas cantidades de I^- en presencia de cloruro y de bromuro, por destilación y por extracción con un solvente inmiscible, luego de liberar el I_2 con sal férrica o con dicromato.

B- PARTE EXPERIMENTAL

El material volumétrico empleado en este trabajo fué calibrado siguiendo los métodos corrientes. Las titulaciones se llevaron a cabo con dos buretas selladas, con certificado, de 25 ml. graduada en vigésimas de ml. y de 50 ml. graduada en décimas.

SOLUCIONES.-

Las soluciones de los halogenuros se controlaron siempre por argentimetría, según el método de Volhard (41) y (42). A su vez las soluciones de AgNO_3 se controlaron según el método standard (42) contra NaCl , recristalizado y secado, y al cual se le ensayó contenido de agua, reacción, K^+ y SO_4^- . Con las soluciones de AgNO_3 se valoraron en cada caso las de CNSE .

El $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ fué recristalizado y secado a estufa 3 hs. a $140-150^\circ\text{C}$; este producto se utilizó para valorar las soluciones de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, y por pesada directa para preparar las soluciones oxidimétricas de dicromato.

Las soluciones de KNO_3 0,1 N se prepararon de acuerdo al método corriente, y se valoraron contra oxalato de sodio Schering-Pahlbaum (pureza 99,9% según el certificado) previo secado a 110°C durante una hora.

La solución de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ se preparó según el siguiente método: se agregan ca. 35 g. de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ a una solución de 500 ml. de agua y 20 ml. de H_2SO_4 conc.; la solución se agita hasta que todo se disuelva y se agregan otros 500 ml. de agua destilada.

Con un tiempo largo de reposo, la solución se enturbió (presencia de fosfatos, que precipitan lentamente), y fué filtrada antes de valorarla. En la valoración se empleó cloruro de iodo como catalizador y fenantrolina ferrosa como indicador; como drogas patrón se emplearon el mismo oxalato que en el caso del permanganato, y anhídrido arsenioso.

Las soluciones de alumbre férrico se prepararon pesando unos 40 g. de $Fe_2(SO_4)_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, disolviendo en agua destilada y 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado, y llevando a 100 ml. con agua destilada. La concentración de ión férrico resulta aproximadamente 1 N.

Las soluciones de sulfato férrico se prepararon disolviendo 70 g. de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ en 250 ml. de agua que contiene 20% de H_2SO_4 . Resulta también ca. 1 N en Fe^{+++} .

Estas soluciones de hierro férrico se filtraron, una vez preparadas, por un crisol de vidrio de placa filtrante para eliminar algunas sales básicas de hierro, difícilmente solubles. En cada caso se ensayó la presencia de halogenuros. El control de la concentración de hierro se llevó a cabo mediante determinaciones gravimétricas de dicho elemento (41).

Cuando debían emplearse soluciones muy diluidas (0,01 N o menos) se preparaban diariamente por dilución de otras más concentradas, calculándose las concentraciones en base a la normalidad de la solución primitiva y a las correcciones del material volumétrico empleado en cada caso.

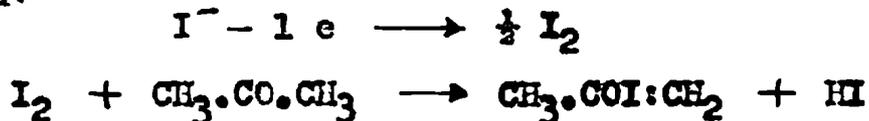
Al diluir las soluciones de $S_2O_3Na_2$, de 0,1 a 0,01 N, se agregó 0,1 g. de CO_3Na_2 por cada 100 ml.

- I -

APLICACION DEL METODO DE BERG AL YODURO Y A SUS MEZCLAS
CON CLORURO Y BROMURO

Permanganato como agente oxidante

El método se basa en la liberación del halógeno elemental y su posterior eliminación del sistema por combinación con acetona:



Como en la sustitución de un átomo de hidrógeno de la acetona por uno de yodo se forma una molécula de ácido yodhídrico, se requerirán dos equivalentes de permanganato para oxidar a todo el yoduro presente. Los resultados experimentales están de acuerdo con dicho planteo.

Se trata de efectuar la valoración directa, es decir, deducir la cantidad de I^- presente a partir del gasto de solución de permanganato.

Ya los primeros ensayos realizados por este método fueron promisorios, mostrando que pueden determinarse cantidades de I^- del orden de 0,2 - 0,3 g. con una exactitud de 2 o 3%. En algunos casos la exactitud fué mejor aún.

Determinación de la acidez más conveniente.

Se realizó una serie de determinaciones variando la acidez desde 1 a 15 N (acidez sulfúrica).

Acidez = 1 N en el punto final.

Volumen final = 100 ml.

La velocidad de reacción entre el I_2 y la acetona es suficientemente rápida. El punto final es nítido y estable.

Acidez = 2 N en el punto final.

Volumen final = 100 ml.

Iguales conclusiones que en el caso anterior.

Acidez = 3 N en el punto final.

Volumen final = 100 ml.

Al principio la velocidad de reacción es muy baja (no se acelera tampoco aumentando la concentración de acetona). Pero a medida que prosigue la valoración la velocidad de reacción va aumentando y al final marcha como en los casos anteriores. El punto final es nítido, pero poco permanente.

En los ensayos anteriores, el resultado de la valoración es exacto (error dentro del 2 %).

Acidez = 5 N en el punto final.

Al agregar el ácido la solución libera algo de I_2 (se nota color ligeramente amarillo). Esto provoca un error por defecto del orden del 1 %.

El punto final es poco estable, la coloración rosada del permanganato persiste apenas 15 segundos.

Acidez = 10 N. La solución libera abundante yodo al agregar el ácido. Durante la valoración, la velocidad de

reacción entre el I_2 y la acetona es sumamente lenta. Si se prosigue el agregado de MnO_4^- , la solución llega a enturbiarse (yodo no combinado, que queda en suspensión). Luego muestra tendencia a aclararse, pero recién se decolora al llegar casi al gasto teórico de permanganato. Pero luego no se observa punto final estable, aún continuando el agregado de MnO_4^- hasta 10 % más allá del punto final teórico.

Parece que con esta alta acidez ocurre lo siguiente:

1°) El I^- aún no oxidado estabiliza al I_2 formado y no permite su combinación con la acetona (comparar con los casos anteriores, en que la velocidad de reacción disminuye al aumentar la acidez).

Al desaparecer el complejo, por oxidación total:



el I_2 libre se combina con la acetona y su color desaparece de la solución.

2°) El MnO_4^- comienza a reaccionar con la acetona y no permite la persistencia del color rosado; como consecuencia el punto final se hace cada vez menos nítido.

Con acidez mayor, la liberación de I_2 es demasiado grande y por lo tanto los ensayos no se prosiguieron en tal sentido.

Por lo tanto las mejores condiciones de trabajo se obtienen con acidez de 1 a 2 N. El punto final puede observarse por la persistencia del color rosado del MnO_4^- durante 30 segundos

(puede emplearse difenilamina, pero no es necesario).

El punto final puede también apreciarse agregando solución de almidón, y observando cuando el color azul ya no aparece y desaparece. Esta técnica requiere una mayor práctica y no parece presentar ventaja sobre las anteriores.

Técnica.— Disolver en agua una cantidad de muestra tal que contenga de 0,2 a 0,3 g. de I^- (si se dispone de muestra suficiente para obtener un gasto de unos 40 ml. de reactivo; el procedimiento es aplicable también para menores cantidades de I^-) o tomar por ejemplo una parte alícuota de una solución. Colocar en un erlenmeyer de 500 ml. Agregar 10 - 15 ml. de H_2SO_4 9 N (1:3), 20 ml. de acetona y completar con agua destilada hasta tener un volumen de unos 100 ml.

Cuidar que el volumen de líquido no sea demasiado pequeño antes de agregar el ácido, para evitar alta acidaz local que provocaría liberación del yodo por el oxígeno atmosférico.

Valorar con la solución de permanganato 0,1 N, agregando el reactivo de a pequeñas porciones. Se observa que cada gota de permanganato se decolora cuando cae, apareciendo la coloración amarillá intensa del yodo, que se desvanece en 4 o 5 segundos y la solución vuelve a incolora. Cuando se está cerca del final la coloración del yodo va siendo menos notoria. La titulación se prosigue hasta que se observa que el color del permanganato persiste durante 30 segundos.

Puede revelarse también el primer exceso de permangana-

te con difenilamina, pero la exactitud obtenida directamente con el color del permanganato es muy buena.

En todos estos ensayos se empleó acetona redestilada. El valor del ensayo en blanco es casi nulo, y del mismo orden de magnitud que utilizando agua destilada solamente (0,01 - 0,02 ml. para 100 ml. de solución).

Evidentemente interferirán en esta determinación todas las sustancias capaces de ser oxidadas por el MnO_4K .

Precisión del método.

Se calcula la precisión del método a partir de 15 series de 3 o 4 determinaciones cada una. Las cantidades de I^- variaron desde 0,06 a 0,21 g.

En un caso la reproducibilidad fué de 3,5 %; en los demás fué mucho mejor. En promedio, la precisión es de 1 %.

En algunas series la situación fué aún más favorable (precisión 0,3 - 0,5 %).

Exactitud del método.

Se comenzó por hacer una comparación entre los valores dados por el método en cuestión y el de Volhard (42), operando sobre una solución de IK .

a) Método de Volhard.

1)	53,69 mg. I^-	
2)	54,32 " "	
3)	54,07 " "	
		Promedio: $54,0 \pm 0,2$ mg.

b) Método de Berg modificado.

1) 54,58 mg. I^-

2) 54,77 mg. I^-
 3) 54,51 " " Promedio: $54,6 \pm 0,3$ mg.

Se advierte que para pequeñas cantidades de Yoduro, la concordancia es bastante satisfactoria.

Se efectuaron luego 15 determinaciones con cantidades de I^- que variaban de 100 a 200 mg. en el volumen de solución tomado para cada valoración. Los errores oscilaron entre 0,5 y 8 %, siendo el error promedio de 2,8 %.

Las muestras para estos ensayos se prepararon por pesada de IK secada en mufla y llevado a volumen en un matraz controlado.

APLICACION DEL METODO A MEZCLAS DE YODURO Y CLORURO

La aplicación de la técnica descripta permite determinar yoduro en presencia de cloruro con igual exactitud que en el caso de soluciones puras de yoduro. En tales condiciones, el $PbO_2 \cdot K$ no actúa sobre el Cl^- , pero es capaz de valorar cuantitativamente al I^- .

La TABLA I registra los resultados obtenidos con mezclas de los halogenuros. Las soluciones marcadas (v) fueron preparadas por medición de volúmenes determinados de soluciones de los halogenuros, cuyos títulos se determinaron previamente por argentimetría, y dilución a un volumen final conveniente. Las marcadas (p) se prepararon en cambio por pesada directa de ClK y de IK, llevando luego a volumen en matraz recalibrado.

La columna Cl/I^- indica la relación en peso de dichos

halogenuros.

La concentración de I^- y de Cl^- , en gramos por cien mililitros, está indicada en las dos columnas siguientes.

La quinta columna indica la cantidad de I^- presente (en mg.) en la porción alícuota de solución tomada para cada análisis; la sexta, la cantidad hallada.

Figura además el número de determinaciones efectuadas en cada caso, y el error en partes por mil.

Todas las soluciones fueron controladas argentimétricamente para comprobar su título correcto. Los resultados de tales análisis indicaron que las concentraciones supuestas eran correctas, dentro del 2 - 3 % de error con que se realizaron las argentimetrías.

Se observa que en un sólo caso (solución N° 9) el error excede del 1 %.

El cuadro abarca desde veinte veces más I^- que Cl^- , hasta cuatro veces más Cl^- que I^- .

Para las 31 determinaciones, el error promedio es de 4,37 %.

La reproducibilidad de los resultados para las distintas soluciones fué excelente. Se dan algunos ejemplos:

Solución N° 1

Gasto de KnO_4 0,1 N: 1) 30,70 ml.
2) 30,69 "
3) 30,69 "

TABLA I

DIFERENCIACIONES DE YODURO EN PRESENCIA DE CLORURO

METODO DEL DIBRO HOMOLOGADO

Solución Nº	Cl/I ⁻	c. de I ⁻ ml.	c. de Cl ⁻ ml.	I ⁻ presente (mg.)	I ⁻ hallado (mg.)	Nº de deter- minaciones	Error %
1(p)	0,05	2,0010	0,100	200,1	200,6	3	+ 2,5
2(p)	0,10	1,9974	0,200	199,7	199,8	2	+ 0,6
3(v)	0,15	0,2540	0,075	197,8	126,0	3	- 1,6
4(p)	0,20	2,1439	0,140	214,4	216,1	4	+ 0
5(v)	0,60	0,1270	0,075	63,7	64,0	2	+ 7,8
6(v)	1	0,2540	0,050	127,0	126,3	3	- 5,5
7(p)	1	4,0576	1,015	105,9	105,5	4	- 2,2
8(v)	2	0,1270	0,050	63,5	63,4	2	- 1,6
9(v)	3	0,1270	0,375	63,5	64,4	3	+14
10(p)	3,5	0,4552	4,000	113,0	113,7	2	+ 1,1
11(v)	4	0,1270	0,500	63,5	63,3	3	- 3,2

Solución N^o. 2

Gasto de MnO_4K 0,1 N: 1) 30,57 ml.
2) 30,58 ml.

Solución N^o 4

Gasto de MnO_4K 0,1 N: 1) 33,14 ml.
2) 33,15 ml.
3) 33,10 ml.

Solución N^o. 7

Gasto de MnO_4K 0,1 N: 1) 16,36 ml.
2) 16,37 ml.
3) 16,35 ml.
4) 16,34 ml.

Solución N^o. 10

Gasto de MnO_4K 0,1 N: 1) 17,75 ml.
2) 17,74 ml.

Solución N^o. 11

Gasto de MnO_4K 0,1 N: 1) 9,45 ml.
2) 9,43 ml.
3) 9,41 ml.

Es de hacer notar que en estos análisis se empleó una bureta de 25 ml., graduada en vigésimas de ml., por lo cual la apreciación de las centésimas resulta más segura que con una bureta común.

Las correcciones debidas a la temperatura de las soluciones no se tomaron en cuenta (en general la temperatura ambiente difería muy poco de 20°C en el laboratorio).

YODURO EN PRESENCIA DE BROMURO

Con acidez baja, el permanganato valora muy mal al bromuro. La reacción entre el bromo libre formado y la acetona es muy lenta, y para que la solución se aclare después de cada

agregado de reactivo hay que esperar algunos minutos en vez de segundos, como es el caso para el yoduro. Aumentando la acidez, de modo que la solución sea 5 - 7 N en H_2SO_4 , la reacción marcha rápido al principio, pero al final se va haciendo cada vez más lenta. No se llega a un punto final estable, porque el permanganato en exceso reacciona con la acetona, de modo que puede agregarse el agente oxidante indefinidamente sin que se llegue a observar persistencia del color rosado, ni aún por pocos segundos.

Celsi y Copello (11) sostienen que puede realizarse la determinación de los yoduros en presencia de bromuros, aún en iguales proporciones de ambos iones, sin ningún inconveniente. Dichos autores trabajan con acidez sulfúrica cercana a 1,5 N en el punto final.

Se trataron de confirmar esas conclusiones.

Se valoró primero una solución de I^- , ca. 0,1 N, sin agregar bromuro. La mezcla a valorar se preparó así:

Solución ca. 0,1 N de I^- :	10,00 ml.
Agua destilada:	33 ml.
H_2SO_4 ca. 9 N:	17 ml.
Acetona redestilada:	20 ml.

El volumen después de la titulación es de unos 100 ml., y la acidez 1,5 N en el punto final.

Gasto de	$\left\{ \begin{array}{l} 1) 19,96 \text{ ml.} \\ 2) 20,04 \text{ ml.} \\ 3) 19,91 \text{ ml.} \\ 4) 19,98 \text{ ml.} \end{array} \right.$
KO_2 0,1 N	
MnO_4^-	

En promedio son 19,97 ml.

Luego se valoraron mezclas conteniendo I^- y Br^- .

Mezcla 1:	Solución ca. 0,1 N de I^- :	20,00 ml.
	Solución " 0,01" de Br^- :	10,00 ml.
	Agua destilada:	23 ml.
	H_2SO_4 ca. 9 N:	17 ml.
	Acetona redestilada:	20 ml.

Las condiciones son las mismas que en el caso de la valoración del yoduro sólo.

Gasto de $NaOH$	$\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{ 20,28 ml.} \\ (2) \text{ 20,13 ml.} \end{array} \right.$
0,1 N	

Promedio: 20,16 ml.

La diferencia con el resultado anterior alcanza casi a 1 %.

Mezcla 2:	Solución ca. 0,1 N de I^- :	10,00 ml.
	Solución ca. 0,01 N de Br^- :	20,00 ml.
	Agua destilada:	13 ml.
	H_2SO_4 ca. 9 N:	17 ml.
	Acetona redestilada:	20 ml.

Las condiciones son las mismas que antes.

Gasto de	$\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{ 20,30 ml.} \\ (2) \text{ 20,30 ml.} \end{array} \right.$
$NaOH$ 0,1 N	

La diferencia con el caso del yoduro sólo, alcanza ahora a 1,65 %.

En la mezcla 1, la relación molar I^-/Br^- es igual a 10; en la mezcla 2 es igual a 5.

En resumen, algo de Br^- comienza a atacarse, pero permite llegar a un punto final. Los resultados obtenidos son altos,

siendo más elevados a medida que aumenta la cantidad de bromuro presente. En tal forma el error puede llegar a algunas unidades por ciento.

RESUMEN:

La modificación indicada del método de Berg es capaz de dar resultados exactos dentro del 1 - 2 %, y cuya reproducibilidad llega a ser del orden de 1 % o mejor, en la determinación de los yoduros.

Se alcanza la misma exactitud si se valora el yoduro en presencia de cloruros. En cambio el método debe ser tomado con reservas si se emplea para determinar el yoduro en una mezcla de éste con bromuros.

Variaciones en la velocidad de reacción del yodo con la acetona a distinta acidez, sugieren una variación en la estabilidad del complejo I_3^- , la que sería mayor en presencia de acidez elevada.

-- II --

**EXTENSION DEL METODO PARA LEPIPEAR DICROMATO Y SAL CERICA
COMO OXIDANTES**

principio, dicromato para un potencial de oxidación capaz de liberar yodo de los yoduros. Se realizaron ensayos para el yodo, en vista de los inconvenientes que presenta el permanganato en la titulación de los yoduros, cuando hay bromuro presente.

Una ventaja es que, a altas acidez, el dicromato no reacciona con la acetona, como sucede con el permanganato.

Se realizaron varias pruebas para determinar la acidez más conveniente; los mejores resultados se obtuvieron con una concentración de H_2SO_4 5 N en el punto final. En estas condiciones, con un volumen final de unos 10 ml., y 20 ml. de acetona, el error es menor del 1 % para 0,10 - 0,15 g. de I^- .

Sin embargo, la exactitud y la precisión del método son inferiores a las obtenidas en el caso del permanganato.

La reproducibilidad fué de sólo 3,3 % (comparar con 1 % en el caso del MnO_4^-).

Los resultados son algo bajos, debido a que algo del yoduro es oxidado por el oxígeno atmosférico (es sabido que esta reacción es catalizada por el ión Cr^{+++}). En una serie de determinaciones con 0,12 g. de I^- , el error oscilaba entre -4 y -8 %.

(TABLA II).

La técnica seguida es semejante a la aplicada en las

valoraciones con permanganato, con la diferencia de que se agrega la cantidad de H_2SO_4 (1:1) necesaria para llevar la acidez a 5 N al final de la valoración.

El punto final se detecta con difenilamina; puede aplicarse también la solución de almidón como se indicó para permanganato.

Si en lugar de acidez sulfúrica se emplea ClH , el viraje de la difenilamina es menos satisfactorio.

Para evitar la influencia del oxígeno atmosférico se trató de formar una atmósfera inerte agregando una pequeña porción de carbonato al líquido antes de la valoración, para que disminuyera la presión parcial del oxígeno sobre su superficie; este recurso es eficaz sólo en parte.

TABLA II

VALORACION DIRECTA DE YODURO CON DICROMATO

Nº	I ⁻ presente (mg.)	Gasto de $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N (ml.)	I ⁻ hallado (mg.)	Error %
1	124,5	19,45	123,4	- 8,5
2	"	19,53	123,9	- 4,4
3	"	19,63	124,6	+ 0,1
4	"	19,45	123,4	- 8,5

El recurso de formar una atmósfera de CO_2 por pasaje

de este gas sobre la solución mientras dura la valoración es inaplicable desde el punto de vista práctico. Se produce un arrastre de yodoacetona (que es un lacrimógeno) sumamente molesto para el operador, ya con cantidades moderadas de halógeno.

La formación de agentes lacrimógenos es uno de los inconvenientes de estos métodos; en las valoraciones en realidad no se nota su efecto, pero se hace apreciable al tirar los líquidos. Es mejor vaciar y enjuagar los oxlemeyer en una pipeta bajo campana con buen tiro.

VALORACION DEL YODURO EN PRESENCIA DE BROMURO

Es conocido que el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ libera halógeno libre de los yoduros, pero no es capaz de liberar al elemento a partir de los bromuros. Se trata de ver si es posible aplicar ese comportamiento distinto a la determinación de I^- en presencia de Br^- . En la sección anterior se mostró que la valoración con permanganato es capaz de dar buenos resultados si se la aplica al yoduro sólo, o a sus mezclas con cloruros, pero da resultados elevados y poco reproducibles si hay bromuro presente. Los resultados son mayores a medida que aumenta la relación Br^-/I^- .

Los resultados de la valoración de mezclas de I^- y Br^- con dicromato figuran en la tabla III.

Las soluciones problema se prepararon por dilución a un volumen final conveniente, de soluciones de halogenuros de título conocido (determinado por argentimetría) salvo la 7, en

la que se pesó el Br^- empleado.

La columna Br^-/I^- indica la relación en peso de ambos halogenuros.

En las dos columnas siguientes figura la concentración de I^- y de Br^- , en gramos por cien mililitros.

A continuación figuran las cantidades de I^- presentes en la porción alícuota de la muestra tomada para el análisis, y las cantidades halladas, expresadas en miligramos.

Se indica luego el número de determinaciones llevadas a cabo en cada caso, y finalmente la precisión en partes por ciento.

El punto final de las valoraciones se determinó con difenilamina. Se empleó la misma bureta de 25 ml. graduada en vigésimas, que se había empleado en el caso de las valoraciones con permanganato. La carta de calibración de ésta da los siguientes valores (para 20°C):

Bureta N° 6034, a 20°C

Escurrecimiento de 0 a	5 ml.	10 ml.	15 ml.	20 ml.	25 ml.
Valor real	5,005	9,995	15,000	20,005	25,015

Dado que la temperatura del laboratorio difería siempre muy poco de 20°C , no se tomó en cuenta la corrección debida a la temperatura de las soluciones.

TABLA III

VALORACION DE YODUROS EN PRESENCIA DE BROMUROS.

AGENTE OXIDANTE: DICROMATO DE POTASIO

Solución Nº	Relación Br ⁻ /I ⁻	C. de I ⁻ % ml.	C. de Br ⁻ % ml.	I ⁻ presente (mg.)	I ⁻ hallado (mg.)	Nº de deter- minaciones	Precisión %
1	0,1	1,235	0,13	123,5	114,9	3	0,18
2	0,1	"	"	"	117,6	3	1,02
3	0,2	"	0,25	"	110,5	3	3,04
4	0,4	"	0,51	"	109,5	3	0,69
5	0,5	"	0,64	"	117,8	3	0,14
6	1	"	1,27	"	115,2	4	1,76
7	10	"	12,75	"	150,7	1	-
8	-	"	0	"	107,8	2	1,53

Se observa que los resultados son en general bajos para muestras conteniendo cantidades moderadas de Br^- . Sólo en el caso en que la relación Br^-/I^- llega a valer 100, se obtienen resultados altos, por un pequeño ataque del Br^- . En las soluciones 1 a 6 no se observa oxidación de este último.

Es notable la influencia del oxígeno atmosférico, que al oxidar al I^- provoca resultados bajos. Los errores por defectos son aún mayores que los expuestos en la TABLA II. Esta reacción secundaria tiene lugar a pesar del agregado de CO_3Na_2 antes de acidificar las muestras, para disminuir la presión parcial del CO_2 .

La magnitud de este fenómeno depende de factores tales como velocidad de agregado de reactivo, agitación, etc.; estas diferencias en la manipulación provocan la obtención de una reproducibilidad bastante desfavorable.

Por todas estas causas el empleo de este agente oxidante no presenta ventajas apreciables sobre el permanganato o el sulfato cérico; con estos últimos no se producen reacciones secundarias y la precisión es considerablemente mejor.

Respecto al Cerio, son conocidas sus ventajas sobre el MnO_4K . La solución de agente oxidante se prepara a partir de sulfato cérico en sulfúrico diluido. Smith y Getz (6+) indican que el potencial de oxidación del sistema $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ en ácido sulfúrico 1 a 8 N es de 1,42 a 1,44 volts (en rigor se refieren al anión complejo $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^-$). Considerando que el po-

tencial normal del sistema Br^-/Br_2 es de 1,08 volts, cabría la posibilidad de que el cerio oxidara al Br^- , además del I^- . Sin embargo Lewis (48) indica que valorando mezclas de I^- y Br^- , se pueden obtener buenos resultados para el primero, sin que el bromuro interfiera seriamente.

Siguiendo la técnica indicada por dicho autor - 20 a 25 ml. de acetona y acidez cercana a 1 N en sulfúrico para un volumen de 100 ml. - se confirman sus resultados. Para 100-150 mg. de I^- la precisión es del orden de 1,0 a 1,5 %.

El punto final puede observarse con fenantrolina ferrosa y también con difenilamina; en este último caso debe esperarse a que el color azul persista por lo menos un minuto.

Si la acidez de la solución que se valora se lleva hasta 5 N en el punto final, el viraje de la difenilamina es poco persistente (comparar con el caso del permanganato).

En la TABLA IV se dan algunos resultados, comparando el empleo de ambos indicadores.

En otro caso, para una solución de yoduro ca. 0,1 N el gasto de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ 0,07382 N fué de 26,60 y 26,65 ml.

Agregando 10 ml. de solución de BrK 0,1 N (equivale a 80 mg. de Br^-) el gasto de sulfato cérico fué de 26,65 ml. Este resultado resulta elevado en sólo 3 % con respecto al anterior. En ambos casos el volumen de solución se mantuvo en 100 ml.

Lewis (loc. cit.) indica que la interferencia de los bromuros puede ser casi enteramente eliminada diluyendo la so-

TABLA IV

Nº	I ⁻ presente (mg.)	I ⁻ hallado (mg.)	Error
1	123,5	123,3 (1)	- 1,6
2	123,5	124,0 (2)	+ 4,0
3	247,0	246,1 (1)	-3,6
4	247,0	246,7 (2)	- 1,2

(1) Fenantrolina ferrosa 0,025 M (una gota)
 (2) Difenilamina al 1 % en H₂SO₄ (5 gotas)

lución a valorar y manteniendo la concentración de ácido constante. Repitiendo la valoración anterior con un volumen de 200 ml., el gasto de sulfato cérico es ahora de 26,60 ml., lo cual confirma las conclusiones de dicho autor.

RESUMEN:

La valoración de los yoduros con dicromato está sujeta a un error importante por defecto, debido a una reacción lateral: la oxidación de I⁻ a I₂ por el oxígeno atmosférico. Este error no es constante, y a causa de esto la reproducibilidad de los resultados es desfavorable.

Además, en el caso de valoración de mezclas de I⁻ y Br⁻, este reactivo oxidimétrico no parece presentar ventajas sobre el permanganato.

Respecto al cerio, se confirman los resultados de Lewis; el método es bueno y cantidades moderadas de bromuro apenas

interfieren.

Además del complejo fenantrolina ferrosa como indicador de óxido-reducción, se ha probado la difenilamina para determinar el primer exceso de Ce^{4+} , con buenos resultados.

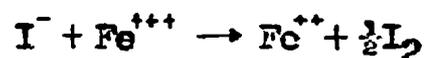
- III -

PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DEL YODURO CON SAL FÉRRICA

ARGENTOMETRIA DEL CLORURO RESIDUAL

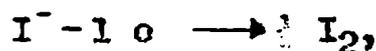
Los valores de los potenciales redox de los sistemas yodo - yoduro y férrico - ferroso permiten prever la posibilidad de oxidar el ión I^- al elemento libre sin que el Cl^- y el Br^- sean atacados.

La reacción



es muy lenta a temperatura ambiente; no permite realizar una valoración del yoduro directamente, con una solución valorada de sal férrica. Para que la reacción sea aplicable prácticamente, debe acelerarse, tomando en cuenta las siguientes consideraciones.

El potencial normal de oxidación del sistema



es de + 0,53 volts; el del sistema



es de + 0,76 volts (referidos al electrodo normal de hidrógeno).

En el sistema:



la constante de equilibrio indica la relación:

$$K = \frac{(Fe^{+++})(I^-)}{(I_2)^{\frac{1}{2}}(Fe^{++})}$$

Y dado que es, en general

$$\log K = \frac{(\pi_{0,2} - \pi_{0,1})^n}{0,0591}$$

se puede calcular para este caso ($n = 1$) el valor aproximado de la constante; se tiene

$$\log K = \frac{-0,76 + 0,53}{0,0591} \approx -4$$

$$K \approx 10^{-4}$$

Este valor es bastante desfavorable; la reacción no es instantánea en la práctica y para completarla hay que agregar un exceso de oxidante y calentar.

Tener también en cuenta que, en un estudio de la cinética de la reacción entre Fe^{+++} y I^- , Sasaki (60) estableció que la reacción del $FeCl_3$ con I_3^- es 1/10 de rápida que con I^- .

Los ensayos preliminares demostraron que es necesario un exceso considerable de ión férrico (se estima en 10 - 20 veces la cantidad estequiométrica) y una acidez del 5 al 10 % en H_2SO_4 para que la reacción se complete en un tiempo razonable.

Al principio se eliminaba el yodo libre por calentamiento directo sobre tela metálica, soplando aire sobre la superficie del líquido para facilitar la volatilización del halógeno. La aplicación de esta técnica a mezclas de cloruro y yoduro condució a resultados erróneos y no reproducibles, si se valora argentimétricamente el cloruro residual. Por un lado existe la inseguridad de que todo el yoduro haya sido oxi-

dado al cabo de 20 o 30 minutos. Por otra parte -y esto es mucho más grave- existe la posibilidad de que algo de cloruro se pierda como Cl_2 por el medio ácido fuerte utilizado. El error debido a esta pérdida es en general pequeño si hay pequeñas cantidades de cloruros, pero aumenta mucho para cantidades mayores. Al respecto, Kolthoff y Sandell (16) indican que las soluciones de Cl_2 0,1 N pueden hervirse durante una hora sin pérdida de ácido, siempre que se reponga el agua evaporada; y aún el 0,5 N se puede hervir durante casi diez minutos sin pérdida.

Así, en una serie de determinaciones con 65 mg. de yoduro, se obtuvieron los siguientes resultados para el cloruro residual:

TABLA V

OXIDACION DEL YODURO CON SAL NITRICA. VOLATILIZACION DEL YODO Y ARGUMENTACION DEL CLORURO RESIDUAL

<u>Determinación</u>	<u>mg. de cloruro hallados</u>
1	18,3
2	18,7
3	18,8
4	18,6

La desviación media con respecto a la media llega al 0,8 %.

Aumentando las cantidades de halógenos al doble, se obtienen resultados mucho menos reproducibles (ver la TABLA VI).

- TABLA VI -OXIDACION DEL YODURO CON SAL FERRICA, VOLATILIZACION DEL YODO Y ARGENTIMETRIA DEL CLORURO RESIDUAL

<u>Determinación</u>	<u>mg. de cloruro hallados</u>
1	26,6
2	27,3
3	26,7
4	26,8
5	27,6
6	25,9

Y ahora la desviación media con respecto a la media es de 1,5%.

La técnica seguida en los ensayos anteriores es así: En vaso de precipitación de 250 ml. se colocan la solución muestra, la solución oxidante de modo que sea Fe^{3+}/I^{-} 8, agua hasta 100 ml., y suficiente H_2SO_4 para llevar la acidez al 10 % en volumen. Se calienta sobre tela metálica, soplando aire con fuerza tal que mueva suavemente la superficie del líquido. Cuando desaparece la coloración del yodo libre se deja 5 minutos más (el tiempo de calentamiento total oscila entre 20 y 30 minutos). El contenido del vaso se transfiere a un erlenmeyer de 500 ml., se agregan 10 ml. de HNO_3 6 N y se valora aplicando el método de Volhard (42).

Haciendo un ensayo en blanco, sin I^{-} y con la misma cantidad de Cl^{-} que en la segunda serie, se aprecia que la pérdida

llega en promedio al 7 %. Podría pensarse que el error por defecto se debe a un arrastre mecánico; se comprueba que no es así efectuando un ensayo en el cual se calienta una muestra de cloruro y agua mientras se sopla aire; en este caso (sin acidez) no se produce pérdida apreciable. Lo mismo en el caso de agregar sal férrica, pero en medio neutro.

En cambio, trabajando con acidez sulfúrica, y sobre todo no reponiendo el agua perdida por evaporación, el error por defecto es enorme.

Otro inconveniente: cuando la cantidad de I presente excede 0,1 g., el tiempo requerido para la oxidación total a I₂ aumenta demasiado.

Todos estos inconvenientes demuestran que esta primera técnica ensayada no resulta práctica. Se ensayó entonces la siguiente modificación: el calentamiento se efectúa en baño maría, se suprime el soplado de aire, y el yodo liberado se extrae con un solvente inmiscible. Como se trabaja en condiciones menos enérgicas, existe el peligro de que algo de yoduro no llegue a oxidarse; es preferible calentar un tiempo, extraer el yodo, y luego volver a calentar para completar el ataque del yoduro que haya quedado inalterado. Luego se extrae una segunda vez y se pasa a la argentimetría.

En esta forma se pueden obtener resultados con una exactitud del 2 o 3 % en la valoración del cloruro. En general, sin embargo, se observa que si hay mucho cloruro, algo se pierde a pesar de todas las precauciones; en cambio si predomina

al yoduro existe el riesgo de no llegar a eliminarlo por completo.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla VII. En ella, las soluciones marcadas (p) fueron preparadas por pesada directa de ClK y de IK ; las (r) en cambio se prepararon diluyendo volúmenes determinados de soluciones más concentradas de dichas sales, cuyo título se controló previamente por argentimetría.

Las primeras columnas indican las concentraciones de ambos aniones, en gramos por cien mililitros, y la relación en peso de ambos (Cl^-/I^-). Figura a continuación la acidez, expresada en volúmenes de H_2SO_4 por ciento. La columna 6 indica el número de determinaciones efectuadas sobre cada solución muestra, y la 7 la reproducibilidad de los resultados, calculada con los valores de cada determinación en particular.

La relación $\text{Fe}^{3+}/\text{I}^-$ da una idea del exceso de agente oxidante empleado en cada caso. En las últimas columnas se indican los mg. de ión cloruro presentes en la porción tomada para cada análisis (calculados) y los mg. hallados en la determinación (se dan los datos promedio de las varias determinaciones). Nótese que en la solución N° 2 se analizaron porciones alícuotas distintas (figuran dos resultados), tomando una porción mayor en el segundo caso.

Finalmente figura el error relativo, calculado a partir del valor promedio de las varias determinaciones. Hay que tener en cuenta que dichos errores se calcularon con los núme-

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

TABLA VII

SELECCIÓN DEL YODURO DE POTASIO Y ARQUITECTURA DEL GOBIERNO PASADIZAL

Nº	g. Cl ⁻ % ml.	g. I ⁻ % ml.	Cl/I	Acidez (% de H ₂ SO ₄)	Nº de devor- mirac.	Preci- sión (%)	Relación I/I en placada.	mg. Cl ⁻ en la porción tomada.	mg. Cl ⁻ hallados.	Error %
1(p)	0,100	2,00	0,05	15	1	-	10	24,9	26,3	+5,6
2(p)	0,200	2,00	0,1	11 a 15	1	0,41	10 a 20	12,7 50,2	26,4 51,2	+3,1 +2,1
3(r)	0,075	0,50	0,15	10	3	0,01	100	15,2	15,6	+2,6
4(p)	0,140	0,15	0,2	13	1	0,33	12	13,5	14,0	+1,3
5(r)	0,075	0,12	0,6	10	3	2,0	25 a 100	14,5	14,9	+2,5
6(r)	0,250	0,25	1	5	3	0,0	10	17,2	15,0	-3,0
7(p)	1,015	1,05	1	13	3	0,5	25	99,7	100,5	+0,8
8(r)	0,250	0,17	2	10	3	1,4	15	50,4	49,3	-2,3
9(r)	0,305	0,12	3	5	3	1,0	25	70,7	60,6	-3,0
10(p)	1,600	0,45	3,5	10	3	0,03	25	157,0	156,7	-0,7
11(r)	0,500	0,12	4	5	3	1,4	25	99,5	96,5	-3,1

tal motivo no es posible atribuir algún resultado alto al Cl liberado por el solvente.

Respecto al volumen de solución con que debe trabajarse, hay dos limitaciones: si es muy bajo es más probable la pérdida de Cl^- ; pero si se eleva demasiado, tal hecho tiene influencia en la exactitud de la argentimetría. Por tal debe cuidarse de emplear el mínimo indispensable de agua de lavado en los transvasos de la solución del vaso a la ampolla de decantación y de ésta al erlenmeyer.

Consideraciones sobre los distintos casos particulares: Los ensayos realizados sobre las soluciones 1 y 2 indican que se puede determinar con regular exactitud el cloruro presente en proporción de 5 o 10 % sobre el yoduro. El error puede ser menor del 1 % cuando las cantidades de ambos iones son iguales o cuando predomina el cloruro; pero se advierte que, en este caso, en general se obtienen resultados algo bajos.

La precisión ha sido en general bastante desfavorable en los análisis de las muestras 5 y 6; en cambio en los de las muestras 2, 3, 4, 7, y 10 fué bastante buena.

En resumen, hay un volumen crítico por debajo del cual hay pérdida de cloruro; para 0,15 - 0,20 g. de Cl^- debe tenerse un volumen de 50 ml., y hay que cuidar que no baje mucho por evaporación del agua durante el proceso de oxidación.

Y un último inconveniente: la necesidad de mantener una relación $\text{Fe}^{3+}/\text{I}^-$ alta, provoca un gasto considerable de reactivo para cada análisis.

Dada la exactitud que puede alcanzarse aplicando la

modificación al método de Berg, estudiada en la sección I, es más conveniente aplicar dicho procedimiento y una argentimetría total, deduciendo el cloruro presente de la diferencia entre ambas titulaciones, y reservar dicho procedimiento para el caso particular de tener poco cloruro en presencia de mucho yoduro.

Notas: Puede también emplearse como oxidante solución de nitrato férrico, pero no ofrece ninguna ventaja particular.

El Cl_2C usado puede regenerarse agitándolo en ampolla de decantación con unos ml. de solución de tiosulfato, lavando una o dos veces con agua y destilándolo.

- IV -

EXTRACCION Y DESTILACION DEL YODO LIBERADO CON SAL FERRICA Y
CON DICROMATO

Los siguientes ensayos se basan en que si se puede liberar un halogenuro con un oxidante selectivo, es posible valorar yodométricamente el elemento libre, luego de su separación.

Para esta separación se han intentado dos caminos: extracción con solvente inmiscible y destilación. Como agentes oxidantes selectivos se probaron el dicromato y el hierro férrico.

METODO POR EXTRACCION:

El esquema del procedimiento es el siguiente: Mezclar en ampolla de decantación la solución, que contiene yoduro, con H_2SO_4 diluido para obtener una acidez conveniente, y agregar solución de dicromato en ligero exceso sobre la cantidad estequiométrica necesaria. Extraer el I_2 liberado con solvente (Cl_4C , S_2C , etc.); estos extractos se recogen sobre una solución de IK en erlenmeyer con tapa esmerilada y se valoran con tiosulfato.

Si la solución queda tibia (por el calor de dilución desprendido al agregar el H_2SO_4) hay que tomar la precaución de enfriarla antes del agregado de oxidante y solvente, para prevenir pérdidas de yodo por volatilización.

El punto final en la titulación con tiosulfato se

puede apreciar por la decoloración del solvente, pero es más nítido agregando almidón cuando casi ha desaparecido el color de la capa de Cl_4C . Hay que agitar frecuentemente para que el yodo pase del solvente a la solución acuosa de IK. Sin esta precaución se corre el riesgo de pasarse en el agregado de tiosulfato, que queda en la capa acuosa, mientras queda aún el color del I_2 en la capa de Cl_4C .

En los ensayos cuyos resultados se dan en la TABLA VIII, se trabaja con acidez sulfúrica 5 N, y volumen de solución acuosa = 50 ml. Se extrae una vez con 20 ml. de Cl_4C y luego 3 veces con 10 ml. cada vez, lavando al fin el pico de la ampolla de decantación con unos pocos ml. más de Cl_4C . Estos extractos se recogen sobre 20 ml. de solución de IK al 20 % (erlenmeyer de 200 ml., tapa esmerilada) y se valoran con solución 0,01 N de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, empleando almidón para detectar el punto final (5 ml. de solución al 2 %).

El método es capaz de dar resultados bastante exactos con cantidades pequeñas de yoduro (del orden de la semi-microquímica) en presencia de cloruros o de pequeñas cantidades de bromuro, sin que estos se ataquen.

Sin embargo, cuando la relación de bromuro a yoduro pasa de 5 o 10, ya comienzan a obtenerse resultados bajos. Es muy probable que el yodo sea retenido por el exceso de bromuro, formando un complejo:



similar al que se forma entre el yodo y el yoduro:



Y para obtener resultados exactos, debería aumentarse enormemente el número de extracciones con CH_2Cl_2 ; así el método ya no es práctico.

En efecto, se observa en el cuadro que mientras se opera sobre muestra pura de yoduro, o mezclas de cloruro y yoduro, el error no sobrepasa en ningún caso el 1 %. La situación se mantiene para mezclas de Br^- y I^- siempre que el Br^- no se encuentre en gran exceso. En cambio si la cantidad de Br^- es grande, se llega a obtener un error por defecto enorme (20 %, 40 %, etc.) y la cantidad de yodo no extraído aumenta proporcionalmente con la cantidad de bromuro.

METODO POR DESTILACION.

El yodo puesto en libertad por un agente oxidante puede destilarse, y, luego de recogerlo sobre una solución de IK , valorarse con tiosulfato. Naturalmente el aparato de destilación debe ser inatacable por los halógenos. Al principio se probó el empleo de una retorta, pero no se obtuvieron buenos resultados, principalmente debido a dos causas: si se produce un arrastre mecánico de gotitas de solución, que contiene un exceso de oxidante, se obtienen resultados altos; por otra parte, y esto es mucho más grave, como los vapores de la solución no se enfrían suficientemente en el pico de la retorta, se produce un arrastre por vapor de la solución del colector, que en realidad es una solución de yodo en IK , y se obtiene un error por defecto apreciable.

TABLA VIII

OXIDACION DEL YODURO CON DICROMATO, EXTRACCION CON TETRACLORO DE CARBONO

EL VALOR CION CON TICSULFATO D SODIO

Ensayo No	Cloruro presente (mg.)	Bromuro presente (mg.)	Yoduro presente (mg.)	Relación Cl/I	Relación Br/I	Yoduro hallado (mg.)	Error %	Retenido (mg.)
1	-	-	10,14	-	-	10,16	1	-
1a	-	-	"	-	-	10,65	0,5	-
1b	-	-	"	-	-	10,00		-
2	35,5	-	"	2,8	-	12,11	+0,6	-
3	70,9	-	"	5,7	-	12,12	+0,7	-
4	-	79,9	"	-	6,4	12,17	-0,6	-
5	-	160	"	-	12,0	12,12		-
5a	-	160	"	-	"	12,17	-0,3	0,3
6	-	800	"	-	64	9,55	-	2,9
7	-	1600	"	-	128	7,50	-	4,9

Es mucho más conveniente el otro aparato de destilación empleado, que consistió en un balón de 150 ml. de capacidad unido a una doble trampa de Kjeldhal, a continuación de la cual está conectado un refrigerante, cuyo extremo pesca en el líquido del colector. Todas las uniones son esmeriladas. En el balón se introduce la muestra, se agrega H_2SO_4 diluido para alcanzar la acidez necesaria, y luego el agente oxidante. Inmediatamente se conecta y se destila. La trampa tiene por objeto impedir el arrastre mecánico del líquido, mientras que el refrigerante impide que haya pérdidas de yodo en el colector. Debe colocarse en el balón algún artificio para prevenir sobresaltos en la obullición (perlas de vidrio, trozo de material poroso, etc.) pues de lo contrario se corre el riesgo de que se afloje alguna junta esmerilada y se produzca pérdida de halógeno. El colector se carga con solución de IK, que retiene al I_2 . Finalizada la destilación esa solución se acidifica muy ligeramente y se valora con tiosulfato, empleando almidón para observar el punto final.

El líquido del colector se acidifica antes de la valoración para compensar la ligera alcalinidad de las soluciones de tiosulfato, que contienen 0,1 g. de carbonato por cien ml.

Empleo de hierro férrico como oxidante.

Se comenzó probando el método con soluciones puras de yoduro. Los resultados obtenidos demuestran que es necesario emplear gran exceso de oxidante (Acá ya no resulta costoso porque se trabaja en escala semimicro). En

efecto, si se hace actuar solamente un ligero exceso de sal férrica sobre la cantidad estequiométrica; la cantidad de yodo no recuperada puede alcanzar hasta $1/3$ del total. En cambio, ya con una relación Fe^{3+}/I^{-} (mol a mol) del orden de 10 o 20, las pérdidas oscilan entre el 8 y el 14 %. Esto trabajando con acidez sulfúrica 1 N. Probando con acidez más elevada (hasta 5 N) la situación se mantiene. (Acidez 5 N en H_2SO_4 equivale a 14 % en volumen).

Por el contrario, si se eleva dicha relación hasta alcanzar un valor cercano a 100, se obtienen buenos resultados. En este caso, la concentración inicial de hierro férrico en la solución a destilar es aproximadamente 0,2 N.

Los resultados figuran en la TABLA IX. Se observa que en los ensayos 1 y 1b, en los que se trabajó con H_2SO_4 5 N, los resultados obtenidos fueron excelentes. Los ensayos 2 y 2b fueron realizados con acidez sulfúrica 1 N, y los 3 y 3b con 0,5 N. En estos también se obtuvieron resultados buenos.

Aplicando el método a mezclas de yoduro y bromuro se comprueba que la acidez juega un papel importante. Es conveniente mantenerla en 0,5-1 N, donde el ataque del bromuro es mínimo. Si en cambio se eleva hasta 5 N se obtienen resultados muy elevados para el yoduro.

En general pueden obtenerse buenos resultados hasta con 4 o 5 veces más bromuro que yoduro. En cambio con mayores cantidades de Br^{-} se obtienen resultados altos, como se ve en 7 y 7b, aún empleando menor exceso de hierro férrico y con acidez muy ba-

TABLA IX

OXIDACION DEL YODURO CON NITRATO FERRICO Y DESTILACION

DEL YODO LIBERADO

Nº	Yoduro presente (mg.)	Bromuro presente (mg.)	Fe ³⁺ /I ⁻ (mol/mol)	Acidez en H ₂ SO ₄	Yoduro obtenido (mg.)	Error (mg.)
1	12,45	0	100	5 N	12,44	+ 0,01
1b	"	0	"	5 N	12,42	+ 0,03
2	"	0	"	1 N	12,23	- 0,22
2b	"	0	"	1 N	12,28	- 0,17
3	"	0	"	0,5 N	12,26	- 0,19
3b	"	0	"	0,5 N	12,33	- 0,12
4	"	40	"	1 N	13,09	+ 0,64
4b	"	40	"	1 N	13,10	+ 0,65
5	"	40	"	5 N	21,09	+ 8,64
6	"	40	"	0,5 N	12,84	+ 0,39
7	"	160	50	0,3 N	13,63	+ 1,18
7b	"	160	"	0,3 N	13,87	+ 1,42

ja.

Otros detalles de técnica: Se destiló hasta comprobar visualmente que había pasado todo el yodo, y luego 3 o 4 minutos más; en general fueron suficientes 10 o 15 minutos. El colector se cargaba con 25 ml. de solución de IK al 20 % y 50 ml. de agua destilada.

Hay que tener la precaución de lavar el refrigerante con unos mililitros de solución de IK, para arrastrar al yodo metálico que se deposita en sus paredes.

El nitrito es también un agente oxidante selectivo para los yoduros, pero no puede emplearse en el procedimiento de destilación puesto que, a causa del medio ácido, pasa ácido nitroso; éste actúa sobre la solución de IK del colector y se obtienen resultados altos.

Empleo de dicromato como oxidante.

El procedimiento seguido en este caso es semejante al anterior con sal férrica. La oxidación total del yoduro se consiguió con un ligero exceso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sobre la cantidad estequiométrica.

Esta serie de análisis se ensayó también en escala semimicroquímica; los resultados figuran en la TABLA X.

El tiempo necesario para la destilación es también de 10 a 15 minutos en la mayoría de los casos.

El procedimiento aplicado a muestras puras de yoduro da resultados exactos dentro de un margen de acidez amplio (0,5 a 5 N). Extendiéndolo a mezclas de

yoduro y bromuro, da resultados buenos si la acidez no pasa de 1 N, para muestras conteniendo hasta 20 veces más Br^- que I^- . Una acidez mayor da resultados altos, seguramente porque aumenta el potencial de oxidación del dicromato, ya que aplicando la ecuación de Nernst al sistema



resulta:

$$E = E_0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{H}^+)^{14}}{(\text{Cr}^{3+})^2},$$

y se ve que un aumento de (H^+) provoca un aumento de E .

Por lo pronto, según tablas es, para el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $E \approx +1,3$ ya a $(\text{H}^+) = 1$; mientras que para el sistema $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$, E vale $-1,08$.

Para cantidades mayores de Br^- , del orden de 50-100 veces más que el I^- presente, se obtienen resultados muy bajos (ejemplo: ensayo n° 9) aún con alta acidez y aumentando el tiempo de destilación. El supuesto complejo $(\text{BrI}_2)^-$ parece ser mucho más estable en presencia de una concentración alta de Br^- , y el yodo elemental queda entonces retenido.

Nótese que con cantidades de bromuro medianas, los resultados tienden a ser ligeramente altos, como ocurre cuando se emplea el ión férrico (comparar ensayos 7 y 7b, de la TABLA IX, con los n° 7 y 8 de la TABLA X). La retención del yodo indicada aparece para cantidades mucho mayores de Br^- .

La exactitud obtenida con ambos oxidantes es del mismo orden de magnitud; además el tiempo requerido para la ope-

TABLA X

OXIDACION DEL YODURO CON DICROMATO Y DESTILACION DEL YODO

nº	Yoduro presente (mg.)	Dicromato presente (mg.)	Acidez en H ₂ SO ₄	Yoduro obtenido (mg.)	Error (mg.)
1	12,45	0	0,5 N	12,64	+ 0,19
1b	"	0	0,5 N	12,33	- 0,12
2	"	0	1 N	12,39	- 0,06
3	"	0	5 N	12,31	- 0,14
4	"	40	0,5 N	12,54	+ 0,09
4b	"	40	0,5 N	12,54	+ 0,09
5	"	40	1 N	13,15	+ 0,70
6	"	80	0,5 N	13,71	- 0,74
7	"	160	0,5 N	12,69	+ 0,24
7b	"	160	0,5 N	12,60	+ 0,15
8	"	240	0,5 N	11,36	- 1,09
8b	"	240	0,5 N	12,17	- 0,28
9	"	800	5 N	6,66	- 5,79

ración es el mismo.

La única ventaja que presenta el dicromato es la derivada de que es un reactivo más común y capaz de obtenerse con un grado de pureza mayor que el sulfato o el alumbre férrico.-

RESUMEN.

Se puede determinar el yoduro presente en una mezcla con Cl^- y/o Br^- liberándolo con un oxidante, separándolo del sistema por extracción con un solvente inmiscible o por destilación, y valorándolo con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Como oxidantes selectivos pueden emplearse el hierro férrico y el dicromato.

El método por extracción es capaz de dar resultados exactos para yoduro en presencia de 4 o 5 veces más Br^- ; para mayores cantidades de Br^- los resultados son bajos.

En el procedimiento por destilación, los resultados son buenos hasta 4 ó 5 veces más Br^- , y luego comienzan a ser altos; pero al final, con un gran exceso de Br^- se obtienen errores por defecto.

Tanto empleando hierro férrico como dicromato, es conveniente mantener la acidez de la mezcla reaccionante inferior a 1 N en H_2SO_4 para evitar una pequeña oxidación del Br^- .

tilación) o separar previamente al yoduro, más una pequeña porción del bromuro, por medio de una precipitación semiseparativa con sal de plata, seguida por una disgregación del insoluble, y aplicar luego el proceso de destilación.

Para explicar algunos resultados experimentales, se ha emitido la hipótesis de que el I_2 en presencia de bromuro forma un complejo, semejante al que se forma entre el I_2 y el yoduro.

C) BIBLIOGRAFIA

- (1) Andrews, L.W.; J. Am. Chem. Soc. 25, 756 (1903).
- (2) *ibid.* 29, 275 (1907).
- (3) Ans, J. d' y Hbfer, P.; Angew. Chem. 47, 71-4 (1934).
- (4) Association of Official Agricultural Chemists; "Official and Tentative Methods of Analysis"; 4^a ed., 1935.
- (5) Baichikov, A.G.; J. Chem. Ind. (Moscow) 3, N^o 15-16, 54-8 (1931).
- (6) Barnebey, O.L.; J. Am. Chem. Soc. 37, 1496-507 (1915).
- (7) Berg, R.; Z. anal. Chem. 69, 369-74 (1926).
- (8) Berry, A.J.; Analyst 64, 190-1 (1939).
- (9) Bertram, S.H.; Biochem. Z. 266, 417 (1933).
- (10) *ibid.* 261, 202-6 (1933).
- (11) Blumenthal, Ph.L.; Am. J. Sci. 35, 93-6.
- (12) Bray, W.C. y McKay, G.M.J.; J. Am. Chem. Soc. 32, 1193-1204 (1910).
- (13) Bugarsky; Z. anorg. Chem. 18, 337 (1895).
- (14) Caven, R.H.; J. Soc. Chem. Ind. 28, 505-8.
- (15) Calsi, S.A. y Copello, H.A.; Rev. asoc. bioquim. argentina, 15, 205-8 (1950).
- (16) *ibid.*; Mon. farm. y terap. (Madrid) 57, 158-60 (1951).
- (17) Chirnoaga; Z. anal. Chem. 102, 339 (1935).
- (18) Clausmann, P.; Bull. soc. chim. 9, 188-92.
- (19) Cole, H.T.; Am. J. Sci. 38, 265-72.
- (20) Cousin y Dufour; J. pharm. chin. (8), 12, 439-44 (1930).
- (21) Denoel, Albert; J. pharm. Belg. 22, 179-84 (1940).
- (22) Edwards, F.W., Nanji, H.R. y Parkes, E.D.; Analyst 61, 743-9 (1936).

- (23) Erber, W.; Z.anal.Chem. 123, 161-5 (1942).
- (24) Evans, B.S.; Analyst 56, 590-3 (1931).
- (25) Freeman, H.E.; J.Assoc.Official Agr.Chem. 14, 338-40 (1931).
- (26) *ibid.*; 25, 833-9 (1942).
- (27) Freeman, H.E. y McCullen, B.V.; *ibid.* 31, 550-8 (1948).
- (28) Frost, A.V.; Trans.Inst.Pure Chem.Reagents, Sci.Tech.Dept. U.S.S.R. N^o 300, 187-93 (1929).
- (29) Cooch, F.A. y Blumenthal P.L.; Am.J.Sci. 35, 54-62.
- (30) Cooch, F.A. y Cole, H.T.; *ibid.* 37, 257-62.
- (31) Corbashev S.V. y Kasatkina, I.A.; Z.anal.Chem. 191, 104-12, (1930).
- (32) Hartner, Fritz; Z.physiol.Chem. 214, 179-83 (1933).
- (33) Harting, G.; Pharm.Ztg. 56, 253-4.
- (34) Jannasch, P.; J.prakt.Chem. 78, 28-34.
- (35) Kapur, P.L., Verma, H.R. y Khosla, B.D.; Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 14, 157-8 (1942).
- (36) Kendall, E.C.; J.Am.Chem.Soc. 34, 894-909 (1912).
- (37) Kholmogorov, S.H. y Fedorova, M.V.; Zadovskaya Lab. 10, 589-91 (1941).
- (38) Kolthoff, I.M.; Pharm.Weekblad. 56, 1298-300 (1919).
- (39) *ibid.*; 58, 1568-9 (1921).
- (40) Kolthoff, I.M. y Lingane, J.J.; J.Am.Chem.Soc. 59, 429 (1937); 61, 1960-1 (1939).
- (41) Kolthoff, I.M. y Sandall, E.B.; "Tratado de Química Analítica Cuantitativa, General e Inorgánica". Traducción de C. E. Prálat; Buenos Aires, 1947.

- (42) Kolthoff, I.M. y Stenger, V.A.; "Volumetric Analysis",
New York, 1943.
- (43) Kolthoff, I.M. y Yutzy, H.; Ind.Eng.Chem., Anal. Ed.,
9, 75-76 (1937).
- (44) Kufft, Joseff; Z. anal. Chem. 64, 50-6 (1924).
- (45) Lang y Messinger; Z. anal. Chem. 88, 336 (1932).
- (46) Latimer, "The Oxidation States of the Elements and his
Oxidation Potentials in Aqueous Solution".
- (47) Latimer y Hildebrand, "Reference Book of Inorganic Chemis-
try".
- (48) Lewis, David; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 3, 199 (1936).
- (49) McAlpine, R.H.; J. Am. Chem. Soc. 51, 1065-73 (1929).
- (50) Meulen, S.F. van der; Chem. Weckblad, 28, 238 (1931); 31,
558 (1934).
- (51) Michiels, L. y Mengarinoff, B.; J. pharm. Belg. 15, 845-8 (1933).
- (52) Newton, R.F. y Newton, E.R.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6,
113-15 (1934).
- (53) Orlov, I.E.; Z. anal. Chem. 24, 185-9 (1931).
- (54) Pappé, T.F.; J. Assoc. Official Agr. Chem. 13, 346-8 (1930).
- (55) Peshkova, V.M. y Przhevalskii, E.S.; J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)
3, 519-23 (1933).
- (56) Pomderf, W.; Z. anal. Chem. 85, 5 (1931).
- (57) Ricman, W. y Lindenbaum, S.; Anal. Chem. 24, 1199 (1952).
- (58) Rupp, E. y Horn, H.; Arch. Pharm. 224, 405-11.
- (59) Sadusk, J.F. (jr.) y Ball, E.S.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
5, 306-9 (1933).

- (60) Szeki, H.; Z.anorg.allgem.Chem. 137, 181-203 (1924); *ibid.* 137, 291-327 (1924).
- (61) Schalek, E., Laszlovsky, J., Molnar, J.G. y Zapp, Erika; Z.anal.Chem. 134, 161-77 (1951).
- (62) Schalek, E. y Pungor, E.; Anal.Chim.Acta 5, 253-9 (1951); C.A. 46, 4418.
- (63) Szigol, H.; Z.anal.Chem. 92, 420-5 (1933).
- (64) Smith, G.F. y Getz, C.A.; Ind.Eng.Chem., Anal. Ed. 10, 191, (1938).
- (65) Szabo, Z.; Z.anal.Chem. 84, 24 (1931).
- (66) Szabó, Z.G. y Csányi, L.; Anal.Chim.Acta 6, 208-16 (1952); C.A. 46, 7473.
- (67) Usel, R.; Collection Czechoslov.Chem.Communications, 5, 383-95 (1933).
- (68) Vlcek, A.A.; *ibid.*, 15, 833-8 (1950); C.A. 46, 3457.
- (69) Vorob'ev, A.S.; Zhur.Anal,Khim. 2, 187-97 (1947).
- (70) *ibid.*; 4, 200 (1949).
- (71) Wales, H.; J.Assoc.Official Agr,Chem. 12, 302-3 (1929).
- (72) Winkler, L.W.; Z.angew.Chem. 28, I, 477-80 (1915).
- (73) *ibid.*; 57, 116-9 (1932).

R. Vanzo

Ingelhi