

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^a

TOMO XXVII

Núm. 2



1972

INDICE DE MATERIAS

- JUAN FRANCISCO CACHO PALOMAR. — *Estudio del ácido fórmico de las valoraciones en medios no acuosos* 133
- P. ROYO. — *Síntesis, estructura y reacciones de complejos organometálicos perfluorados de metales de transición* 235
- L. A. ORO, F. GÓMEZ BELTRÁN, P. LAHUERTA PEÑA, D. GONZÁLEZ ALVAREZ y L. GARCÍA FABIÁN. — *Binuclear compounds of nickel (II) monothiocarboxilates. I. On the possibility of nickel-nickel bonds* 253
- S. OTIN, M. GARCÍA y C. GUTIÉRREZ LOSA. — *Volúmenes de exceso del alcohol butílico terciario en disolventes no polares* 259

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS*

P O R

JUAN FRANCISCO CACHO PALOMAR

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

Abstract

The possibility of carried out potentiometric titrations in formic acid as solvent, and the variation of the potentiometric curves in acetic upon addition of formic acid, monochloroacetic acid and trichloroacetic acid has been studied.

The reversibility of the glass electrode to the acetonium and formonium ions all along of the potentiometric curves has been experimentally and the over-all dissociation constants of oxine in formic acid and oxine, 5-7 dichloro-oxine 5-7 dibromo-oxine, aminobutyric acid, aminocaproic acid, glycine, arginine and papaverine in acetic were determined from e. m. f. measurements.

The variation of the conductimetric curves in acetic acid upon addition of formic acid, monochloroacetic acid and trichloroacetic acid have been studied and the possibility of carried out conductimetric titrations in formic acid as solvent with perchloric acid in the same solvent has been verified.

The stability of the reactive perchloric acid in formic acid and the influence of wasser and temperature over the conductimetric curve in formic acid has been also verified.

The Onsager and Kohlrausch laws and the inexistence of ions pair association in formic acid are experimentally verified.

The values of limiting conductance of NaCl, KCl, oxine and urea and the over-all dissociations constants of this substances are determined.

The applications of the conductimetric titrations in formic acid beside the potentiometrics titrations in acetic acid to the determination of aminoacids, alkaloids, salts and sulfonamides are also sowed.

Introduction

La valoración en disolventes no acuosos es un medio sencillo y apto para la determinación cuantitativa de ácidos y bases. El procedimiento tiene las ventajas de incrementar el número de sustancias a las que puede aplicarse un método de análisis volumétrico. Además, muchas sustancias de acidez o basicidad débil, que no dan puntos finales definidos en su valoración en medio acuoso, los dan muy satisfactorios en medios no acuo-

* Este trabajo fue presentado como Tesis Doctoral para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, el día 2 de marzo de 1972, obteniendo la calificación de Sobresaliente «Cum laude».

sos. El punto final de una de estas valoraciones puede detectarse utilizando indicadores visuales, o bien aplicando métodos físico-químicos.

Las reacciones que ocurren durante las valoraciones en medios no acuosos pueden explicarse en la mayor parte de los casos por la teoría de Brönsted y Lowry de ácidos y bases.

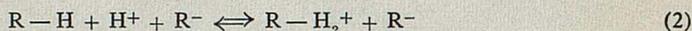
En la bibliografía aparecen los disolventes divididos en cuatro grupos: Disolventes protogénicos, protofilicos, apróticos y anfipróticos, según sean capaces de ceder o aceptar protones, ser neutros químicamente, es decir que no contengan protones ionizables, o tener propiedades protofilicas y protogénicas.

Los disolventes protogénicos están ionizados y tienen un débil carácter anfotérico. Poseen, no obstante, propiedades ácidas porque liberan protones, y pueden mostrar propiedades básicas por captación de protones para formar el protón solvatado, o ión ONIO, de fórmula $R-H_2^+$, que también puede exhibir propiedades ácidas en la disolución:

Propiedades ácidas:



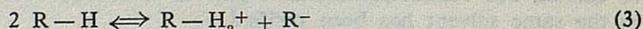
Propiedades básicas:



Por tanto un ácido muy fuerte, como el perclórico, puede disolverse en una sustancia de este tipo para dar una solución conteniendo iones $R-H_2^+$, y como este ión puede liberar fácilmente su protón para reaccionar con una base, esta solución será fuertemente ácida.

En otro aspecto, estos disolventes también se disocian para formar protones (ecuación 1), es decir, son por sí mismos ácidos, y ejercerán un efecto nivelador sobre una base débil que verá así incrementadas sus propiedades básicas. De aquí que la valoración de una base con ácido perclórico pueda frecuentemente realizarse con éxito en estos disolventes, y cuando intentamos titular la misma base en disolventes de menor acidez, tales como el agua, no se consiga obtener un punto final satisfactorio.

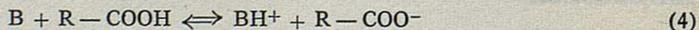
Así como en el agua su producto iónico viene dado por la constante K_w , en el caso de los disolventes protogénicos viene dado por la constante K_s , denominada constante de autoprotólisis, que nos mide el equilibrio:



Entre los disolventes protogénicos se citan el ácido fórmico, el acético, sus derivados y el propiónico.

Las valoraciones en ácido acético están aceptadas como clásicas dentro de la Química Analítica y ocupan secciones especiales dentro de ella, existiendo una serie de obras que, aunque de denominación general «Valoraciones en medios no acuosos» (1), (2), (3), (4), en cuanto a su contenido en disolventes protogénicos la mayor parte se refiere a este ácido, y sólo una pequeña parte nombra a los demás ácidos citados anteriormente, y aún así esto se refiere casi en su totalidad a aspectos químico-físicos sin aplicación directa analítica.

La reacción que se verifica al disolver un compuesto básico en un disolvente protogénico es la siguiente:



y según sea la basicidad de la base B, estará el equilibrio más o menos desplazado a la derecha.

Ahora bien, en el equilibrio anterior no sólo interviene el compuesto básico, B, sino también el radical R del ácido, como está perfectamente demostrado por las valoraciones en ácido acético y ácido propiónico. En ácido propiónico un compuesto se muestra mucho menos básico que en ácido acético, y esto nos ha llevado a pensar que en ácido fórmico ese mismo compuesto debería comportarse como una base todavía más fuerte que en ácido acético.

Al estudiar las características del ácido fórmico vemos que posee una constante dieléctrica muy elevada, 58,5 (casi 10 veces más que el ácido acético (6,1) y próxima a la del agua) que está mucho más disociado que el ácido acético (pK_a del fórmico 6,2 y pK_a del acético 14,45), que es un ácido ligeramente inestable (se descompone con la luz y el calor en monóxido de carbono y agua) y que la obtención del mismo se consigue con una pureza del 98-100 % siendo el resto agua. Por otra parte, la capacidad de disolución de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas, debida a su alta constante dieléctrica, es muy superior a las de los demás ácidos citados como protogénicos. Es decir que, en algunos aspectos, el ácido fórmico ocupa un lugar intermedio entre el agua y el ácido acético.

A la vista de todo esto decidimos comprobar la posibilidad de verificar valoraciones en medio ácido fórmico como disolvente y disoluciones de ácido perclórico como valorante.

La bibliografía sobre el tema es muy escasa: Unos estudios de conductividades de H. I. Schlesinger y colaboradores (5), escritos a principios de siglo, un artículo de J. Lange (6), otro de Tomicek y Vidner (7) y más recientemente dos de Popov y Marshall (8).

Debido a esta escasez de trabajos, decidimos continuar la investigación sobre el ácido fórmico realizando un estudio comparativo con el ácido acético, una vez comprobada la estabilidad del ácido fórmico.

A. — Estudio del ácido fórmico en las valoraciones potenciométricas

Aparatos utilizados

Research pH-metro BECKMAN, Modelo 101.900.

Electrodos Beckman de vidrio y calomelanos.

Ultra termostato Gebruder-Haake, N. B. S. con constancia de temperatura de $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

Computador electrónico I. B. M., Modelo 1620.

Se empleó para comprobación de fórmulas y cálculo de pendientes de rectas.

Experimental

Para comenzar nuestro trabajo tomamos una sustancia de carácter básico, la nicotinamida, cuya valoración en ácido acético se puede realizar perfectamente, e incluso este tipo de valoración está propuesto como método oficial farmacológico (9).

Preparamos una solución de ácido perclórico en ácido acético siguiendo las normas indicadas en (1) y la estandarizamos potenciométricamente contra ftalato ácido de potasio disuelto en ácido acético. Esta solución resultó ser 0,1006 N.

Con este ácido perclórico valoramos 50 ml. de una solución de nicotinamida, preparada pesando 0,16148 gr. de la misma, disolviéndolos en ácido acético y aforando a 100 ml. El resultado de la valoración potenciométrica con electrodos de vidrio y calomelanos fue el esperado: Una curva con un buen salto de potencial (fig. 1) y una pureza de producto del 99,73 %.

A continuación realizamos una solución similar en ácido fórmico del 98-100 %, y 50 ml. de la misma los valoramos potenciométricamente con la misma solución de ácido perclórico utilizada anteriormente. En este caso no encontramos salto de potencial, sino solamente una variación continua del mismo como se aprecia en la Fig. 1.

Como las valoraciones potenciométricas en ácido acético no son posibles cuando este ácido posee un contenido en agua superior al 2 %, pensamos que algo semejante pudie-

ra ocurrir en el caso del ácido fórmico, y que por este motivo no habíamos obtenido un resultado positivo en la determinación anterior.

Para comprobarlo, preparamos un ácido fórmico anhidro por adición de anhídrido acético, y después de dejarlo reposar el tiempo suficiente para la reacción del anhídrido con el agua, preparamos una nueva solución de nicotinamida de concentración similar a la anterior. El resultado de la valoración potenciométrica de 50 ml. de esta solución con ácido perclórico 0,1006 N se da en la Fig. 1, y aunque la curva potenciométrica mejora, no puede considerarse como una buena curva de valoración a efectos cuantitativos, sobre todo, comparándola con la curva obtenida en ácido acético. Por consiguiente la causa de la variación continua de la curva, no puede achacarse exclusivamente al agua contenida en el disolvente.

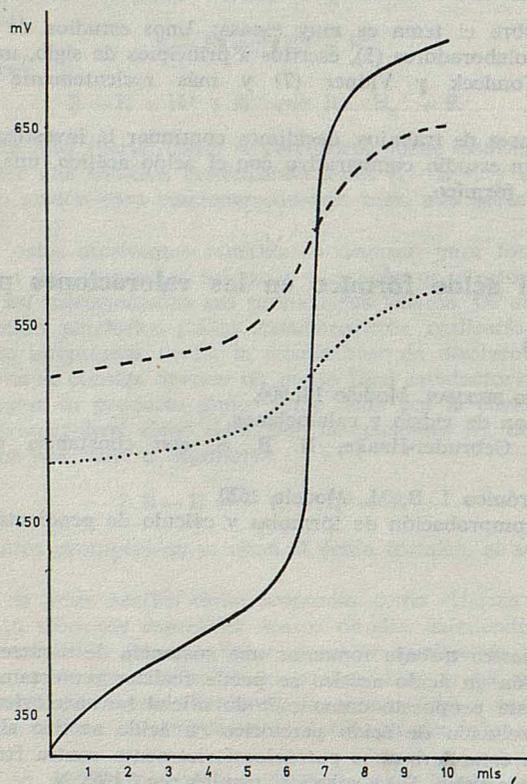


Fig. 1. — Valoración de nicotinamida

Línea continuada: En ácido acético
 » de puntos: En » fórmico
 » de trazos: En » anhidro

En las determinaciones anteriores, utilizamos como valorante solución de ácido perclórico en ácido acético, y aunque pensamos que los pocos mls. de ácido acético adicionados con el agente valorante no podían influir mucho frente a los 50 ml. de ácido fórmico de la solución, decidimos comprobarlo, no fuese a ocurrir que la causa de la anomalía de la curva radicase en pasar a un medio heterogéneo.

Por tal motivo, preparamos una disolución de ácido perclórico en ácido fórmico, y

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

la estandarizamos potenciométricamente contra ftalato ácido de potasio disuelto en 100 ml. de ácido acético. La normalidad de esta solución fue 0,1038 N.

Con ella valoramos 50 ml. de disoluciones 0,01 N de oxina y ftalato ácido de potasio en ácido fórmico, ya que son sustancias cuya basicidad en ácido acético está perfectamente demostrada (10). En estos casos, tampoco obtuvimos salto de potencial en el pun-

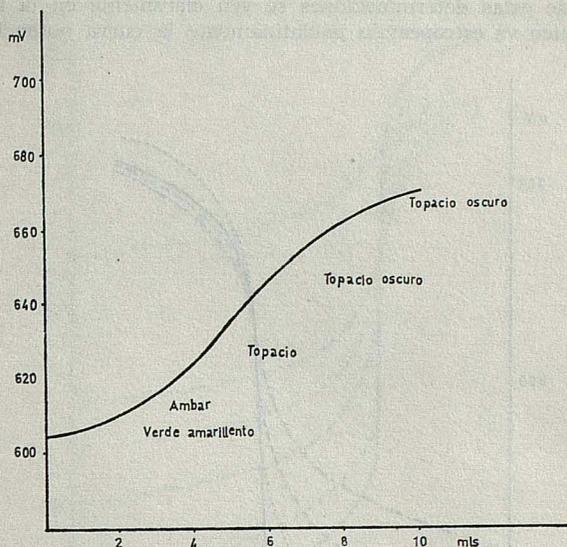


FIG. 2.— Valoración de ftalato ácido de potasio en ácido fórmico y variación del color del indicador violeta cristal

to de equivalencia. Por consiguiente, la causa de no dar un buen resultado estas valoraciones, no radica en el hecho de añadir ácido acético al ácido fórmico.

Como la localización del punto final en las valoraciones en ácido acético se realiza normalmente con el empleo de indicadores, nosotros los utilizamos también por ver si con ellos podríamos determinar el punto de equivalencia en el caso del ácido fórmico. Los indicadores con que trabajamos fueron, violeta de cristal, violeta de genciana, verde de malaquita, azul de timol y rojo de fenol, y el cambio de color (en caso de haberlo) fue siempre monótono, por lo que tampoco sirvieron para nuestro propósito.

En la figura 2 se da la curva de valoración de ftalato ácido de potasio en ácido fórmico con ácido perclórico en ácido fórmico junto con la variación de color del indicador violeta cristal, ya que la valoración potenciométrica se hizo con indicador incorporado.

Como en su artículo (7) Tomicek y Vidner vienen a indicar que las valoraciones potenciométricas en medio ácido fórmico son posibles, y como en mayor o menor proporción lo utilizan Toennies y Callan (11) y Ekeblad (12) en la determinación de aminoácidos decidimos comprobar con otras sustancias los resultados obtenidos anteriormente, y hacer un estudio de cómo varía la curva potenciométrica del ácido acético al agregarle cantidades crecientes de ácido fórmico.

Como sustancias a valorar, elegimos aminoácidos, por haberse trabajado con ellos algo en esta línea (11), y naturalmente comenzamos por el primero de la serie, la glicocola.

En primer lugar, valoramos potenciométricamente este producto en ácido acético con solución de ácido perclórico 0,1048 N en el mismo disolvente. Su pureza fue del 99,92 %.

Seguidamente preparamos una disolución patrón pesando 0,3960 gramos de glicocola, disolviéndolos en ácido acético y diluyendo a 100 ml. De ella, tomamos con pipeta 25 ml., los pasamos a sendos matraces aforados de 100 ml. y agregamos respectivamente 10, 20 y 30 ml. de ácido fórmico, completándolos hasta el enrase con ácido acético. A continuación valoramos potenciométricamente 50 ml. de cada una de estas soluciones con el mismo ácido perclórico que utilizamos en la estandarización del aminoácido.

Los resultados de estas determinaciones se ven claramente en la figura 3, y la adición de ácido fórmico va estropeando paulatinamente la curva potenciométrica.

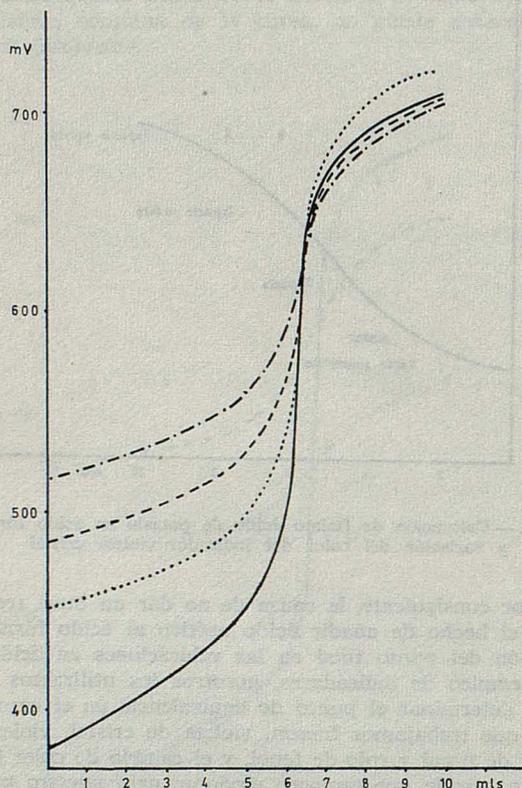


FIG. 3. — Variación de la curva potenciométrica de valoración de glicina en función de la relación ácido fórmico: ácido acético

Línea continua:	0 % de ácido fórmico
» de puntos:	10 % de » »
» de trazos:	20 % de » »
» de punto y trazo:	30 % de » »

Por si este efecto en la curva fuese debido más que a la adición del ácido fórmico a la del agua contenida en él, realizamos de nuevo valoraciones en las que utilizamos ácido fórmico deshidratado por la adición de anhídrido acético. El aminoácido utilizado en este caso fue aspartato de arginina.

En este caso, en lugar de preparar una solución patrón y tomar con pipeta un determinado volumen, hicimos las determinaciones pesando para cada una de ellas directamente la sustancia, puesto que ésta no es muy soluble en ácido acético. A continuación la disolvemos en 50 ml. de la mezcla ácido acético-ácido fórmico.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

Los resultados de estas titulaciones se ven en la figura 4; el sucesivo incremento en la adición de ácido fórmico, como en el caso anterior, causa una disminución considerable en el salto de potencial en el punto de equivalencia, hasta que llega un momento en el que no puede valorarse la sustancia. Por consiguiente, hay que achacarle al ácido fórmico en sí y no al agua, la causa de esta disminución del potencial, confirmandonos el resultado obtenido anteriormente con la nicotinamida.

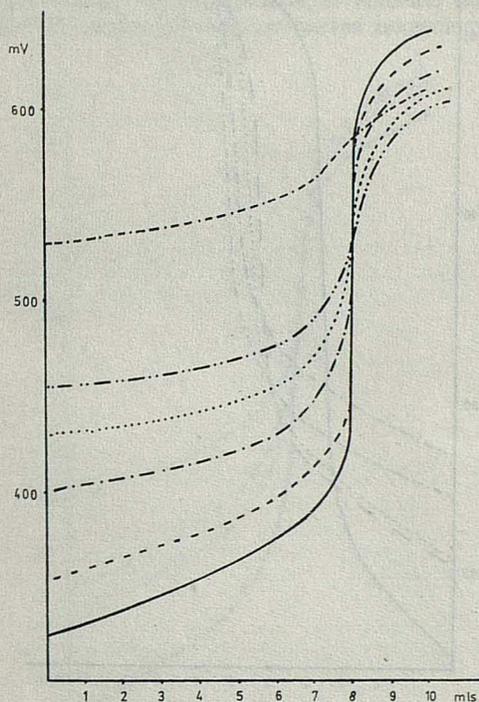


FIG. 4. — Variación de la curva potenciométrica de valoración de aspartato de asginina en función de la relación ácido fórmico anhidro: ácido acético

Línea continua:	10 % de ácido fórmico anhidro
» de trazos:	20 % de » » »
» de punto y trazo:	40 % de » » »
» de puntos:	60 % de » » »
» de 2 puntos y trazo:	80 % de » » »
» de 2 trazos y punto:	100 % de » » »

A primera vista resulta paradójico que la curva de valoración en ácido fórmico tenga esta forma, pues lógicamente la K_b de la sustancia a valorar tendría que haberse incrementado notoriamente, y esto da pie a suponer que la curva potenciométrica se destruye conforme se va aumentando la acidez del medio, lo que en principio no está de acuerdo con la simple explicación del mecanismo de estas valoraciones que se ha dado anteriormente (Ecuación 4).

Para comprobar esta suposición, decidimos estudiar las curvas potenciométricas de valoración de glicocola en un ácido acético al que aumentábamos su «acidez» por adición de cantidades crecientes de otro ácido protogénico más fuerte que él. Como ácido protogénico más fuerte tomamos el monocloroacético.

En sendos matraces aforados de 100 ml. colocamos 0, 20, 30, 40 y 50 gramos de este último ácido y añadimos a cada uno aproximadamente 100 mg. de glicocola, disolvién-

do y aforando con un ácido acético al que agregamos un ligero exceso de anhídrido acético para evitar la posible descomposición del ácido monocloroacético.

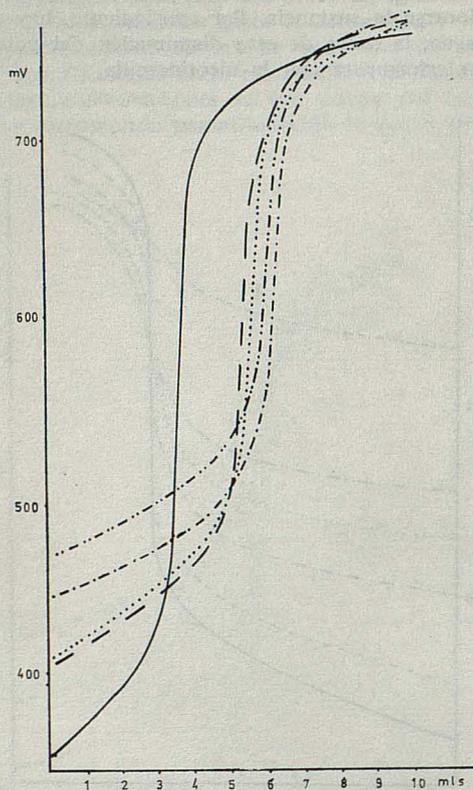


FIG. 5. — Variación de la curva potenciométrica de valoración de glicina en función de la relación (P/v) ácido monocloroacético-ácido acético más anhídrido acético

Línea continua:	0 % de monocloroacético
» de trazos:	20 % de »
» de puntos:	30 % de »
» de punto y trazo:	40 % de »
» de 2 puntos y trazo:	50 % de »

A continuación valoramos potenciométricamente 50 ml. de cada una de estas disoluciones, con solución 0,1048 N de ácido perclórico en ácido acético. Los resultados obtenidos se dan en la figura 5 y, como se ve en las mismas, el aumento en la proporción de ácido monocloroacético va disminuyendo el rango de potencial de las curvas. Ahora bien, el punto de equivalencia de las distintas titulaciones no coincidía (al contrario de lo que nos ocurría cuando variábamos la proporción de ácido fórmico), sino que se nos iba desplazando hacia el valor teórico conforme aumentaba la cantidad presente de ácido monocloroacético. Por si esto fuera debido a la acetilación del grupo amino de la glicocola, (ya que la velocidad de disolución de la misma era superior en las mezclas que en ácido acético puro), repetimos el trabajo con un ácido acético glacial con un contenido en agua del 0,2%, determinado por el método Karl-Fischer.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

Para ello preparamos una disolución patrón de glicocola, disolviendo 0,9981 gramos de la misma en el mencionado ácido acético y aforando a 250 ml. Seguidamente pasamos 25 ml. de esta solución a matraces aforados de 100 ml. que contenían 10, 40, 50 y 60 gramos de ácido monocloroacético. Después de enrasados con ácido acético, valoramos 50 ml. de cada uno de ellos con ácido perclórico 0,1048 N. El resultado, dado en la figura 6, coincidía con el anterior en cuanto a la destrucción de las curvas, pero el punto de equivalencia era el correcto. Por consiguiente, el aumento de acidez si que trae consigo, como pensábamos, la destrucción de las curvas potenciométricas.

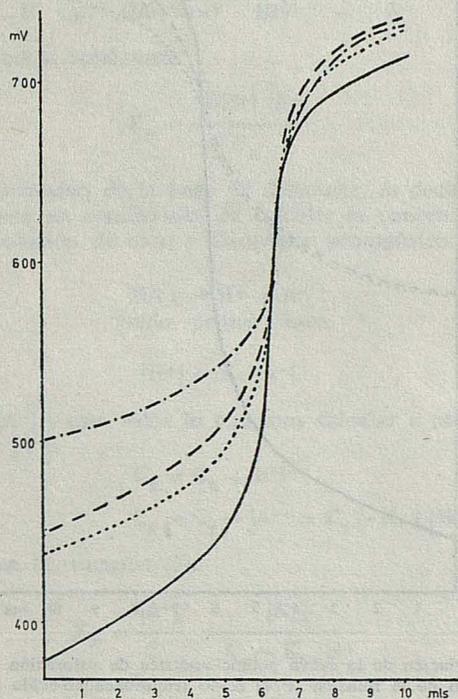


FIG. 6. — Variación de la curva potenciométrica de valoración de glicina en función de la relación (P/v) ácido monocloroacético-ácido acético

Línea continua:	10 % de ácido monocloroacético
» de puntos:	30 % de » »
» de trazos:	40 % de » »
» de punto y trazo:	60 % de » »

Si esta destrucción ocurría con el ácido monocloroacético que es un ácido relativamente débil, también debería ocurrir con el ácido tricloroacético que es un ácido fuerte y, naturalmente con un efecto mucho más marcado.

Para comprobarlo, preparamos una solución patrón de glicocola disolviendo 0,51130 gr. de la misma en ácido acético y aforando a 250 ml. De ella tomamos 50 ml. y los pasamos a matraces aforado de 100 ml., en los que habíamos colocado 0, 10 y 20 gr. de ácido tricloroacético. Después de enrasados con ácido acético, valoramos potenciométricamente 50 ml. de cada una de estas soluciones con ácido perclórico 0,1089 N y electrodos de vidrio y calomelanos.

En la figura 7 se ve claramente que, como suponíamos, las curvas potenciométricas obtenidas con soluciones de ácido tricloroacético no presentan casi incremento de po-

tencial, y que la gran disminución en el rango se produce, aún con pequeñas adiciones de ácido tricloroacético. Así, el rango de potencial de la valoración de la solución con un 10% de ácido tricloroacético (p/v), es todavía inferior al obtenido con una de ácido monocloroacético al 60% (p/v).

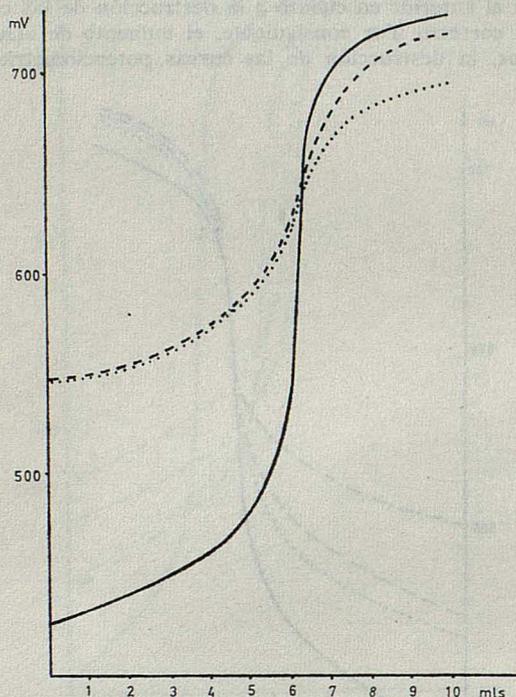


Fig. 7. — Variación de la curva potenciométrica de valoración de glicina en función de la relación (P/v) ácido tricloroacético-ácido acético

Línea continua: 0 % de ácido tricloroacético
 » de puntos: 10 % de » »
 » de trazos: 20 % de » »

Todo esto nos llevó a pensar que, para poder realizar valoraciones potenciométricas en estos medios, debería existir una acidez por una parte lo suficientemente fuerte como para que la basicidad de la sustancia a valorar estuviese exaltada, y por otra la suficientemente baja como para que el rango de potencial fuese elevado.

Para intentar explicar los resultados obtenidos y nuestra anterior hipótesis, consideramos los equilibrios que se producen en la valoración de una sustancia con ácido perclórico, y calculamos la concentración de iones hidrógeno existentes en cada punto de las cuatro partes en que hemos dividido la curva potenciométrica, que son:

- 1.º Antes de comenzar la valoración. Únicamente existe base disuelta.
- 2.º Valoración hasta el punto de equivalencia.
- 3.º Punto de equivalencia.
- 4.º Valoración por encima del punto de equivalencia.

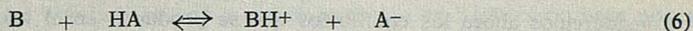
En el cálculo hemos tomado concentraciones en lugar de actividades, ya que son iguales en estos casos, según han demostrado S. BRUCKENSTEIN e I. M. KOLTHOFF. (13).

1. *Disolución de la base pura*

La base B al ponerla en solución, podrá estar en tres formas distintas: base sin disociar B, base ligada formando un par iónico BH⁺A⁻ y base disociada BH⁺, es decir, que la concentración total de la base colocada en el seno de la disolución será:

$$C_T = B + BH^+A^- + BH^+ \quad (5)$$

El equilibrio de disociación que se verifica vendrá dado por la ecuación:



y la constante de disociación total será:

$$K_B = \frac{|BH^+| |A^-|}{C_B} \quad (7)$$

en donde C_B es la concentración de la base no disociada, es decir B + BH⁺A⁻.

Con estos datos estamos en condiciones de calcular la concentración de iones hidrógeno existentes en una solución de base y disolvente protogénico.

De la ecuación



deducimos:

$$|H^+| = K_s / |A^-| \quad (9)$$

Necesitamos conocer |A⁻| y este valor lo podemos calcular a partir de la ecuación (6), ya que |BH⁺| es igual a |A⁻|

$$C_T = C_B + BH^+ \quad (10)$$

$$C_B = C_T - |A^-| = C_T - K_s / |H^+| \quad (11)$$

sustituyendo este valor en la ecuación (7):

$$K_B = \frac{|A^-|^2}{C_B} = \frac{|A^-|^2}{C_T - K_s / |H^+|} \quad (12)$$

y despejando:

$$|A^-| = \sqrt{K_B (C_T - K_s / |H^+|)}$$

Luego:

$$|H^+| = \sqrt{\frac{K_s^2}{K_B (C_T - K_s / |H^+|)}} \quad (14)$$

Elevando esta expresión al cuadrado y operando:

$$|H^+|^2 = \frac{K_s^2}{K_B (C_T - K_s / |H^+|)} \quad (15)$$

$$K_B (C_T - K_s / |H^+|) |H^+|^2 = K_s^2 \quad (16)$$

$$K_B C_T |H^+|^2 - K_B K_s |H^+| - K_s^2 = 0 \quad (17)$$

$$|H^+| = \frac{K_B K_s \pm \sqrt{K_B^2 K_s^2 + 4K_B C_T K_s^2}}{2K_B \cdot C_T} = \frac{K_s (K_B \pm \sqrt{K_B^2 + 4K_B C_T})}{2K_B \cdot C_T} \quad (18)$$

En el ácido acético, donde todas las bases son electrolitos débiles se puede hacer una simplificación de la ecuación (16), quedando la concentración de iones H^+ en la forma:

$$|H^+| = \frac{K_s}{\sqrt{K_B C_T}} \quad (18 \text{ bis})$$

2. Valoración hasta el punto de equivalencia

Consideremos ahora los equilibrios que se producen en el transcurso de la valoración hasta el punto de equivalencia.

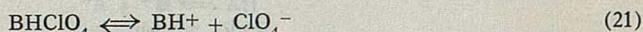
Como hemos agregado ácido perclórico se nos habrá formado el perclorato de la base, por lo que habremos de tener en cuenta sus constantes de disociación.

En el caso del ácido perclórico se verifica:



$$K_{HClO_4} = \frac{|H^+| |ClO_4^-|}{C_{HClO_4}} \quad (20)$$

Y en el caso de la sal:



$$K_{BHClO_4} = \frac{|BH^+| |ClO_4^-|}{C_{BHClO_4}} \quad (22)$$

Aplicando la regla de la electroneutralidad a los iones en solución, se obtiene:

$$|H^+| + |BH^+| = |A^-| + |ClO_4^-| \quad (23)$$

Si queremos calcular la concentración de los iones hidrógeno en el curso de la valoración hasta el punto de equivalencia no tenemos más que sustituir los valores de BH^+ , A^- y ClO_4^- dados en las ecuaciones anteriores, en la ecuación 23.

Así, de las ecuaciones (9) y (7) deducimos:

$$|A^-| = \frac{K_s}{|H^+|} \quad (24)$$

$$|BH^+| = \frac{K_B C_B}{|A^-|} = \frac{K_B C_B |H^+|}{K_s} \quad (25)$$

De la ecuación (22)

$$|ClO_4^-| = \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{|BH^+|} = \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4} \cdot K_s}{K_B C_B |H^+|} \quad (26)$$

Sustituyendo:

$$|H^+| + \frac{K_B C_B |H^+|}{K_s} = \frac{K_s}{|H^+|} + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4} \cdot K_s}{K_B C_B |H^+|} \quad (27)$$

Multiplicando por $|H^+|$ y sacando factor común:

$$|H^+|^2 \left(1 + \frac{K_B C_B}{K_s} \right) = K_s \left(1 + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_B \cdot C_B} \right) \quad (28)$$

De donde:

$$|H^+| = \sqrt{\frac{K_s \left(1 + \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_B \cdot C_B} \right)}{1 + \frac{K_B C_B}{K_s}}} \quad (29)$$

En las valoraciones en las que la base está lo suficientemente exaltada como para poder valorarse el cociente $K_B C_B / K_s$ es mucho mayor que la unidad, por lo que la ecuación anterior queda en la forma:

$$|H^+| = \frac{K_s \sqrt{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4} + K_B \cdot C_B}}{K_B C_B} \quad (30)$$

En el caso en que la sustancia a valorar y su perclorato tengan una constante de disociación igual o muy parecida, la ecuación anterior puede simplificarse quedando:

$$|H^+| = \frac{K_s}{C_B} \sqrt{\frac{K_B (C_{BHClO_4} + C_B)}{K_B^2}} = \frac{K_s}{C_B} \sqrt{\frac{C}{K_B}} \quad (31)$$

En donde C es la suma de las concentraciones de la base y de la sal.

La expresión C_B no se refiere a la concentración analítica de la base que va quedando en la valoración, sino a la especie no disociada.

Si queremos realizar un cálculo preciso deberemos sustituir su valor por el analítico que lo deducimos del equilibrio (5).

$$C_B \text{ analítico} = C_T = |B| + |BH^+A^-| + |BH^+|$$

Pero:

$$|B| + |BH^+A^-| = C_L \quad (33)$$

y

$$|BH^+| = |A^-| \quad (34)$$

Luego

$$C_B + |A^-| = C_B + \frac{K_s}{|H^+|} \quad (35)$$

$$C_B = C_T - \frac{K_s}{|H^+|} \quad (36)$$

Y sustituyendo

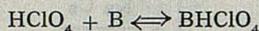
$$|H^+| = \frac{K_s}{C_T - \frac{K_s}{|H^+|}} \sqrt{\frac{C}{K_B}} = \frac{K_s |H^+|}{C_T |H^+| - K_s} \sqrt{\frac{C}{K_B}} \quad (37)$$

$$|H^+| = \frac{K_s}{C_T} + \frac{K_s}{C_T} \sqrt{\frac{C}{K_B}} \quad (38)$$

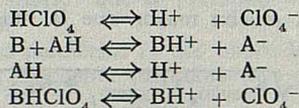
3. Punto de equivalencia

Consideremos ahora lo que ocurre en el punto de equivalencia

El equilibrio que nos ha venido rigiendo hasta este punto es el de la formación del perclorato de la base, es decir:



que se obtiene sencillamente considerando los equilibrios de disociación.



y restando a la suma de las dos primeras ecuaciones la suma de las dos últimas. Por consiguiente:

$$K_{f, \text{BHClO}_4} = \frac{C_{\text{BHClO}_4}}{C_{\text{HClO}_4} \cdot C_{\text{B}}} \quad (39)$$

Sustituyendo C_{HClO_4} por su valor dado en la ecuación (20), C_{B} por el de la ecuación (7) y teniendo en cuenta las (9) y (22) resulta:

$$\begin{aligned} K_{f, \text{BHClO}_4} &= \frac{C_{\text{BHClO}_4} \cdot K_{\text{HClO}_4}}{|\text{H}^+| |\text{ClO}_4^-| \cdot C_{\text{B}}} = \frac{C_{\text{BHClO}_4} \cdot K_{\text{HClO}_4}}{|\text{H}^+| |\text{ClO}_4^-| \frac{|\text{BH}^+| |\text{A}^-|}{K_{\text{B}}}} = \\ &= \frac{K_{\text{HClO}_4} \cdot K_{\text{B}} \cdot C_{\text{BHClO}_4}}{|\text{H}^+| |\text{A}^-| |\text{ClO}_4^-| |\text{BH}^+|} = \frac{K_{\text{HClO}_4} K_{\text{B}}}{K_{\text{S}} K_{\text{BHClO}_4}} \quad (40) \end{aligned}$$

En el punto de equivalencia $C_{\text{B}} = C_{\text{HClO}_4}$. Considerando esto e igualando los segundos miembros de las ecuaciones (39) y (40):

$$\frac{C_{\text{BHClO}_4}}{C_{\text{B}}^2} = \frac{K_{\text{HClO}_4} K_{\text{B}}}{K_{\text{S}} K_{\text{BHClO}_4}} \quad (41)$$

$$C_{\text{B}}^2 = \frac{K_{\text{S}} K_{\text{BHClO}_4} \cdot C_{\text{BHClO}_4}}{K_{\text{HClO}_4} \cdot K_{\text{B}}} \quad (42)$$

En la ecuación (30) al llegar a este punto el producto $K_{\text{B}} C_{\text{B}}$ es despreciable frente al de $K_{\text{BHClO}_4} \cdot C_{\text{BHClO}_4}$. Por consiguiente:

$$|\text{H}^+| = \sqrt{\frac{K_{\text{S}}^2 \cdot K_{\text{BHClO}_4} \cdot C_{\text{BHClO}_4}}{K_{\text{B}}^2 C_{\text{B}}^2}}$$

y sustituyendo C_{B}^2 por su valor dado por (42):

$$|\text{H}^+| = \sqrt{\frac{K_{\text{S}} K_{\text{HClO}_4}}{K_{\text{B}}}} \quad (43)$$

expresión análoga a la que se obtiene en agua y en la que la concentración de los iones H^+ es independiente de la concentración de sal.

4. Valoración por encima del punto de equivalencia

Después del punto de equivalencia C_B es naturalmente diferente (inferior) a C_{HClO_4} y la expresión de C_B resulta en este caso al igualar las ecuaciones (39) y (40):

$$C_B = \frac{K_s K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_{HClO_4} \cdot K_B \cdot C_{HClO_4}} \quad (44)$$

y sustituyendo este valor en la ecuación (29) resulta:

$$|H^+| = \sqrt{1 + \frac{K_s + K_{OHClO_4} \cdot C_{HClO_4}}{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}} \cdot \frac{K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}}{K_{HClO_4} \cdot C_{HClO_4}}} \quad (45)$$

Ecuación que nos da el valor de H^+ en todos los puntos restantes de la valoración. Cuando ya nos hemos alejado un poco del punto de equivalencia el producto $K_{HClO_4} C_{HClO_4}$ es mucho mayor que K_s y la expresión anterior la podemos simplificar quedando:

$$|H^+| = \frac{K_{HClO_4} \cdot C_{HClO_4}}{K_{HClO_4} \cdot C_{HClO_4} + K_{BHClO_4} \cdot C_{BHClO_4}} \quad (46)$$

ahora bien, las expresiones C_{HClO_4} y C_{BHClO_4} no se refieren a las concentraciones analíticas. Si queremos hacer un estudio preciso deberemos poner H^+ en función de estas concentraciones. Para eso tendremos que resolver el sistema de ecuaciones:

- a) $|BHClO_4| + |BH^+| = C_1^{BHClO_4}$ analítico.
- b) $|HClO_4| + |ClO_4^-| - |BH^+| = C_2^{HClO_4}$ analítico.
- c) $\frac{|BH^+| |ClO_4^-|}{C_{BHClO_4}} = K_{BHClO_4} = K_1$.
- d) $\frac{|H^+| |ClO_4^-|}{C_{HClO_4}} = K_{HClO_4} = K_2$.

Resolviendo este sistema de ecuaciones queda un polinomio de tercer grado, dado por la siguiente expresión:

$$(K_1 - K_2) BHClO_4^3 + (K_1 K_2 - K_1^2 + K_2 C_1 + K_2 C_2 - 2C_1 K_1 + 2C_1 K_2) BHClO_4^2 + (C_1^2 K_1 - K_2 K_1 C_1 - C_1^2 K_2 - 2K_2 C_1 - 2C_1 C_2 K_2) BHClO_4 + C_1^3 K_2 + C_1^2 C_2 K_2 = 0$$

con el que obtenemos la concentración actual de $BHClO_4$.

La concentración de ácido perclórico sin disociar la obtenemos a partir de esta última, sin más que sustituir su valor en la ecuación:

$$HClO_4 = C_1 + C_2 - CBHClO_4 - \frac{K_1 \cdot C_{BHClO_4}}{C_1 - C_{BHClO_4}} \quad (48)$$

y la concentración de iones H^+ sustituyendo estos valores en la fórmula (46).

Con las ecuaciones (18), (38) y (47) estamos en condiciones de confirmar nuestra hipótesis y de explicar la aparente anomalía de nuestros resultados anteriores, ya que al variar la relación ácido acético-ácido protogénico fuerte, varía también la constante de la base K_b y la constante de autoprotolisis K_s del disolvente, y es esta última la que más influye en el salto de potencial de la vealoración. Cuanto mayor sea K_s , tanto menor será la diferencia de concentraciones de iones hidrógeno al comienzo y al final de la valoración y, por consiguiente, pasando de cierta acidez, aunque la K_b de la sustancia a valorar se haya incrementado, no lograremos titularla empleando como indicador el electrodo de vidrio.

Los equilibrios anteriormente expuestos fueron en parte realizados por KOLTHOFF y BRUCKENSTEIN para soluciones en ácido acético con ayuda del electrodo de cloroanil. Al electrodo de vidrio solamente lo mencionan como una indicación cualitativa de sus trabajos.

Ahora bien, resultaba curioso que el electrodo de vidrio estuviese aceptado como electrodo indicador en todas las valoraciones potenciométricas, pero que no se trabajase con él en un aspecto cuantitativo y además, que en la bibliografía no se diesen datos sobre la posibilidad o imposibilidad de dicho empleo, por lo que, como nosotros habíamos realizado las experiencias basándonos en él, decidimos comprobar la reversibilidad del mencionado electrodo para el ácido acético y el ácido fórmico dentro de nuestro estudio comparativo, no fuese a ocurrir que el electrodo de vidrio no respondiese adecuadamente.

En primer lugar consideramos el ácido acético y el punto de disolución de base pura. Como sustancia a investigar tomamos tribencilamina, ya que se conoce su constante de disociación (4). Pesamos 14,3706 grs. de la misma, los disolvimos en ácido acético y diluimos a 500 ml. De esta solución patrón tomamos 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 50 ml., los pasamos a sendos matraces aforados de 100 ml. y enrasamos con ácido acético. Una última solución la preparamos pesando 2,1556 grs. de tribencilamina, disolviéndolos en ácido acético y aforando a 100 ml. A la pila formada por estas soluciones y a la patrón les medimos su f.e.m. a 25° con electrodos de vidrio y calomelanos.

Antes de realizar las medidas su tuvo al electrodo de vidrio sumergido en ácido acético durante varias horas, para conseguir la estabilización del potencial.

Seguidamente medimos la f.e.m. de las pilas formadas en esas mismas soluciones por intermedio de un puente de nitrato amónico 2 M. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

TABLA 1

Cocentración molar	f. e. m. (mV)	f. e. m. con puente
0,0010	335	373
0,0025	324	364
0,0050	314	357
0,0075	309	345
0,0100	306	347
0,0250	297	335
0,0500	289	327
0,0750	284	324

Como puede verse, la introducción de un puente modifica en 40 milivoltios aproximadamente el valor de la f. e. m., por lo que el potencial de unión líquido-líquido es bastante elevado.

Si consideramos la ecuación:

$$\text{f.e.m. observado} = \text{mv del calomelano} + E - 0,0591 \text{ pH} = E_t - 0,0591 \text{ pH} \quad (49)$$

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

en donde E es la suma de los potenciales de unión líquido-líquido, asimetría, etc. y E_t el potencial total del sistema electródico, calculamos el pH por medio de la ecuación (18 bis) y lo sustituimos en la misma, tendremos:

$$-\log H = -\log K_s + \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log C_t$$

$$E_{\text{obs}} = E_t + 0,0591 \log K_s - \frac{1}{2} 0,0591 \log K_b - \frac{1}{2} 0,0591 \log C_t \quad (50)$$

en donde el potencial observado es función de $\log C_t$, ya que los demás términos son constantes.

Si el electrodo de vidrio es reversible a los iones acetonio, al representar los valores de f. e. m. observados anteriormente en función del logaritmo de la concentración, deberemos obtener una línea recta, cuya pendiente, teóricamente, tiene que ser 0,0295. (a 25° C).

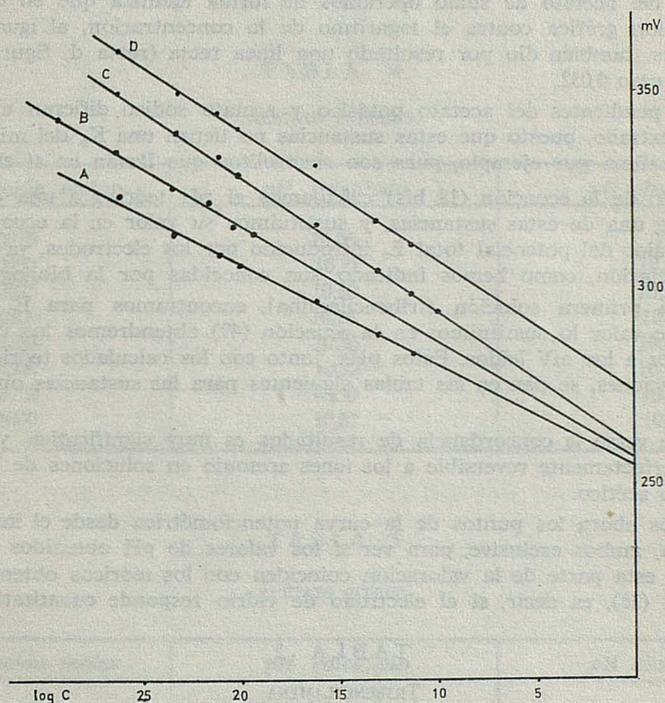


Fig. 8. — Comprobación de la reversibilidad del electrodo de vidrio a los iones acetonio

Línea A:	Soluciones de tribencilamina	en ácido acético
» B:	» de dietil-anilina	en » »
» C:	» de acetato potásico	en » »
» D:	» de acetato sódico	en » »

Representando los valores anteriores de esa forma obtenemos línea A de la figura 8 que es una línea recta de pendiente 0,027.

Con objeto de tener más datos que confirmasen estos resultados, repetimos las experiencias con soluciones de dietilanilina, acetato potásico y acetato sódico, sustancias cuya K_b viene indicada en la bibliografía (4), guardando las mismas precauciones en las medidas de las f. e. m. que en el caso de la tribencilamina.

Como la dietilanilina es una sustancia líquida, preparamos una solución patrón dilu-

yendo 0,40 ml. de la misma en ácido acético y aforando a 250 ml. Una vez valorada con ácido perclórico resultó ser 0,0116 N. De ella tomamos 5, 10, 20, 30 y 40 ml., los pasamos a matraces aforados de 50 ml. y completamos hasta el enrase con ácido acético. A continuación medimos la f.e.m. de estas pilas formadas por estas disoluciones y la patrón.

Representando gráficamente los valores obtenidos en función del logaritmo de la concentración, obtenemos una línea recta de pendiente 0,030 (fig. 8 recta b).

Para trabajar con acetato potásico preparamos soluciones 0,025 0,050 0,075 y 0,100 moles, pesando 0,2454 gr. 0,49065 gr., 0,7361 gr. y 0,98135 gr., disolviéndolos en ácido acético y aforando a 100 ml. De estas soluciones tomamos con pipeta 10 ml., los trasladamos a otros matraces aforados de 100 ml., y completamos hasta el enrase con ácido acético. Seguidamente medimos la f. e. m. las pilas formadas por todas las disoluciones a 25° C.

En la representación gráfica de los valores obtenidos contra el logaritmo de la concentración, se obtuvo la línea recta c de la figura 8, y que tiene una pendiente de 0,034.

En el caso del acetato de sodio operamos de forma idéntica que en el de potasio. La representación gráfica contra el logaritmo de la concentración, al igual que en los casos anteriores, también dio por resultado una línea recta (recta d, figura 8), de pendiente en este caso 0,032.

El que las pendientes del acetato potásico y acetato sódico difieran algo del valor teórico no es extraño, puesto que estas sustancias no tienen una K_b del mismo tipo que la de la dietilanilina por ejemplo, pues son electrolitos que llevan en sí el ión acetato.

Si por medio de la ecuación (18 bis) calculamos el pH teórico a una concentración determinada de una de estas sustancias, y sustituimos su valor en la ecuación (49), obtendremos el valor del potencial total E_t introducido por los electrodos, ya que las constantes de disociación, como hemos indicado, son conocidas por la bibliografía.

Tomando la primera solución (tribencilamina), encontramos para E_t el valor de 940 mV. Si este valor lo sustituimos en la ecuación (49) obtendremos los valores de pH correspondientes a los mV leídos. Estos pHs, junto con los calculados teóricamente para estas concentraciones, se dan en las tablas siguientes para las sustancias objeto de nuestro trabajo.

Como puede verse la concordancia de resultados es muy significativa, y el electrodo de vidrio es perfectamente reversible a los iones acetonio en soluciones de base pura disuelta en ácido acético.

Consideramos ahora los puntos de la curva potenciométrica desde el inicial hasta el de equivalencia, ambos inclusive, para ver si los valores de pH obtenidos experimentalmente durante esta parte de la valoración coinciden con los teóricos obtenidos a partir de la ecuación (38), es decir, si el electrodo de vidrio responde cuantitativamente.

TABLA 2
TRIBENCILAMINA

Concentración molar	pH calculado	pH observado
0,0010	10,23	10,23
0,0025	10,43	10,41
0,0050	10,58	10,58
0,0075	10,67	10,67
0,0100	10,74	10,72
0,0250	10,94	10,89
0,0500	11,09	11,00
0,0750	11,18	11,09

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 3

DIETILANILINA

<i>Concentración molar</i>	<i>pH calculado</i>	<i>pH observado</i>
0,00116	10,08	10,07
0,00232	10,23	10,23
0,00464	10,38	10,38
0,00696	10,47	10,45
0,00928	10,53	10,55
0,01160	10,58	10,58

TABLA 4

ACETATO POTÁSICO

<i>Concentración molar</i>	<i>pH calculado</i>	<i>pH observado</i>
0,0025	10,06	9,99
0,0050	10,21	10,14
0,0075	10,30	10,25
0,0100	10,36	10,32
0,0250	10,56	10,55
0,0500	10,72	10,73
0,0750	10,80	10,83
0,1000	10,87	10,90

TABLA 5

ACETATO SÓDICO

<i>Concentración molar</i>	<i>pH calculado</i>	<i>pH observado</i>
0,0025	9,79	9,78
0,0050	9,94	9,98
0,0075	10,03	10,06
0,0100	10,10	10,23
0,0250	10,29	10,27
0,0500	10,44	10,52
0,0750	10,53	10,64

Como sustancia a valorar tomamos dietilanilina. Preparamos por dilución una solución 0,0116 N en ácido acético, y 50 ml. de la misma los valoramos con ácido perclórico 0,1089 N., también en ácido acético. La curva obtenida fue la indicada en la Tabla 6.

TABLA 6

<i>ml. perclórico</i>	<i>Milivoltios</i>
0,00	316
1,00	321
2,00	327
3,00	336
4,00	350
4,50	363
5,00	386
5,20	409
5,25	421
5,30	447
5,35	551
5,40	586
5,45	599
5,50	607
5,60	619
5,75	630
6,00	640
6,25	646
6,50	651
7,00	658
7,50	662
8,00	666
8,50	668
9,00	670
10,00	673

Si le damos a E_t en la ecuación (49) el valor de 0,940 voltios y despejamos el pH, tendremos para cada punto los valores observados. A partir de la ecuación (38) obtenemos los valores teóricos de pH. Ambos se dan en la Tabla 7.

TABLA 7

<i>ml.</i>	<i>pH observado</i>	<i>pH calculado</i>
1,00	10,49	10,49
2,00	10,37	10,37
3,00	10,21	10,20
4,00	9,98	9,95
4,50	9,76	9,74
5,00	9,37	9,35
5,25	8,78	8,72
5,30	8,34	8,26

La concordancia de valores, como puede verse, es total en los primeros puntos, únicamente cuando estamos en la proximidad del punto de equivalencia hay una ligera discrepancia, debido posiblemente a la variación del potencial de unión líquido-líquido.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

Consideremos ahora los puntos restantes de la curva por encima del punto de equivalencia.

Si volvemos a tomar el valor de 0,940 voltios para E_t y despejamos como en el apartado anterior, tendremos los valores observados de pH. Para obtener los valores teóricos de pH resolveremos el polinomio de tercer grado dado por las ecuaciones (47). Los valores fueron los siguientes:

TABLA 8

<i>ml.</i>	<i>pH observado</i>	<i>pH calculado</i>
5,50	5,63	4,53
5,75	5,24	4,20
6,00	5,07	4,04
6,25	4,97	3,97
6,50	4,89	3,88
7,00	4,77	3,77
7,50	4,70	3,70
8,00	4,64	3,64
8,50	4,60	3,60
9,00	4,56	3,56
10,00	4,51	3,51

Es decir, que si prescindimos de los primeros puntos, hay diferencia entre los valores teóricos y experimentales de una unidad de pH.

Como en todas las valoraciones realizadas por nosotros y en las observadas en la bibliografía no se alcanza nunca el valor del pH teórico, atribuimos esta diferencia de pHs a una variación del potencial de unión líquido-líquido, ya que hemos pasado de estar sumergido el electrodo de calomelanos en un medio «básico» a estar sumergido en un medio «ácido». Por otra parte hemos observado que el electrodo de vidrio responde peor por encima del punto de equivalencia que por debajo de él. Por tanto las lecturas hay que efectuarlas con mucho cuidado.

Demostrado que el electrodo de vidrio es reversible a los iones acetonio, intentamos demostrar que también lo es a los iones formonio.

En la bibliografía del ácido fórmico (3), se indica que sustancias tales como el formiato sódico están totalmente disociadas, y por consiguiente, por medio de ellas podemos demostrar la reversibilidad del electrodo de vidrio en medio ácido fórmico. Si como en el caso anterior con el ácido acético, medimos la f.e.m. de pilas formadas con soluciones de distinta concentración y representamos gráficamente estos valores en función del logaritmo de la concentración, deberemos obtener una línea recta de pendiente 0,0591 (a 25° C) en el caso de que el electrodo sea reversible.

En efecto, en la ecuación (18) se ve claramente que si una sustancia está totalmente disociada lo que rige la concentración de iones hidrógeno es la constante de autoprotólisis y la concentración de base, por lo que podremos escribir:

$$[H^+] = \frac{K_s}{2 C_t} \quad (51)$$

Si tomamos logaritmos y cambiamos de signo:

$$pH = -\log K_s + \log 2 + \log C_t \quad (52)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación (49) tendremos:

$$E_{obs.} = E_t + 0,0591 \log K_s - 0,0591 \log 2 - 0,0591 \log C_t \quad (53)$$

en donde el potencial observado es función del logaritmo de la concentración, ya que los demás términos son constantes.

Para comprobarlo preparamos una solución patrón disolviendo 3,4013 gr. de formiato sódico en ácido fórmico del 98 al 100 % y aforando a 100 ml. De ella tomamos 5, 10, 15 y 20 ml. los pasamos a otros matraces aforados de 100 ml. y enrasamos con el mencionado ácido. Así mismo preparamos otras soluciones disolviendo 1,02040 gr., 1,3603 gr. y 1,70055 gr. en ácido fórmico y aforando a 100 ml.

Los resultados de las medidas de f.e.m. realizadas a 25° están en perfecta línea recta al representarlos en función del logaritmo de la concentración, como puede verse en la figura 9, siendo la pendiente de la línea mencionada 0,056.

El electrodo de vidrio estuvo sumergido en ácido fórmico durante varias horas antes de las medidas de f.e.m.

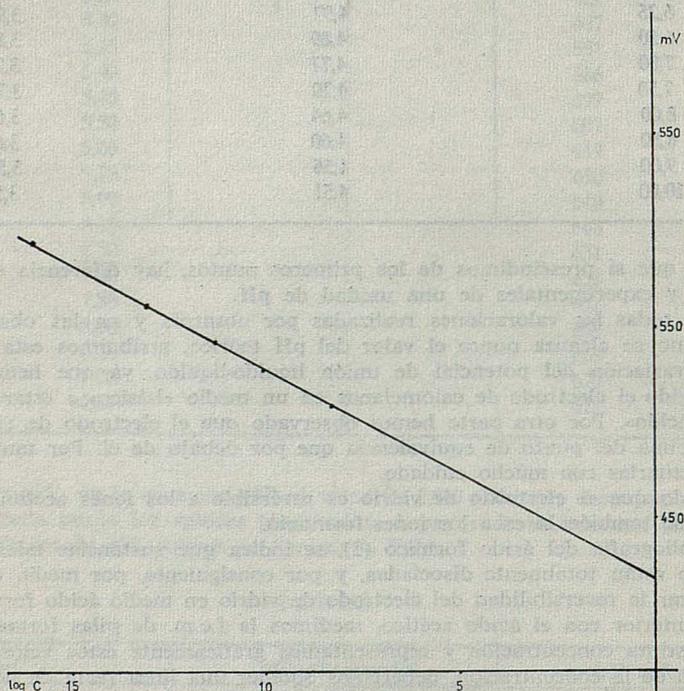


FIG. 9. — Demostración de la reversibilidad del electrodo de vidrio a los iones fórmionio con soluciones de formiato de sodio en ácido fórmico

Si consideramos ahora que la constante de disociación del formiato sódico es igual a la unidad, por medio de la ecuación (18) podremos conocer las concentraciones de iones de hidrógeno, el pH, y sustituyendo su valor en la ecuación (49) calcular el valor del potencial total E_t introducido por los electrodos de vidrio y calomelanos en este disolvente.

Este potencial, como se ve en la Tabla 9, se mantuvo prácticamente constante en el valor de 794 milivoltios.

TABLA 9

Concentración molar	pH	E_t en mV
0,025	4,5879	793,1
0,050	4,8797	794,3
0,075	5,0462	794,1
0,100	5,1626	794,1
0,150	5,3203	793,4
0,250	5,5160	792,5

Para tener más datos que confirmasen esta reversibilidad del electrodo de vidrio, tomamos otra sustancia que no contuviese el ión formiato, sino que captase un protón del ácido fórmico: La oxina. Preparamos una serie de disoluciones pesando 0,7258 gr., 1,0887 gr., 1,4520 gr., 2,1773 gr., 5,0803 gr., 6,5319 gr. y 7,2573 gr., las disolvimos en ácido fórmico y aforamos a 100 ml. A continuación medimos la f.e.m. a 25°C, después de mantener al electrodo de vidrio sumergido en ácido fórmico durante varias horas.

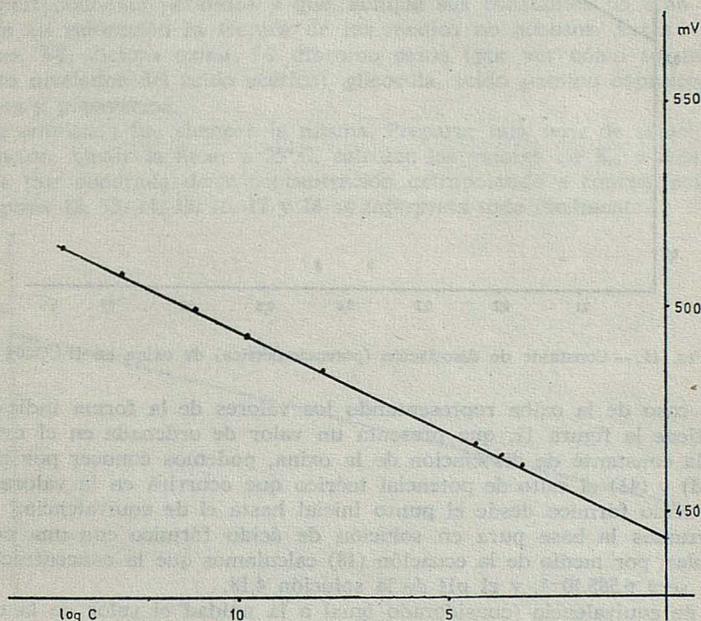


FIG. 10. — Demostración de la reversibilidad del electrodo de vidrio a los iones formonio con soluciones de oxina en ácido fórmico

Representando los valores contra el logaritmo de la concentración, figura 10, se obtiene una línea recta, característica de la reversibilidad del electrodo de vidrio.

A la hora de ver la concordancia de resultados de pH teóricos y experimentales, nos encontramos con que en la escasa bibliografía del ácido fórmico no aparece la constante de disociación de la oxina.

Estudiando de nuevo las ecuaciones de los equilibrios (15-18) y (49) se ve de inmediato que, dada la reversibilidad del electrodo de vidrio, las podemos emplear para calcu-

lar constantes de disociación. En efecto, despejando K_b de (15) y sustituyendo el valor de la concentración de iones hidrógeno por el hallado experimentalmente (sustituyendo la f.e.m. medida en (49)), tendremos para cada concentración un valor de K_b . Representando gráficamente estos valores en función de la raíz cuadrada de la concentración, deberemos obtener una línea recta cuya ordenada en el origen será el valor de la constante de disociación buscada.

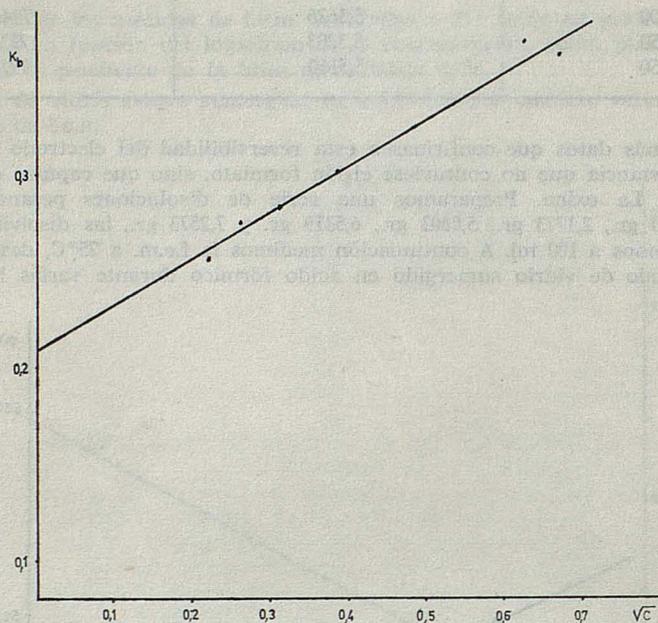


Fig. 11. — Constante de disociación (potenciométrica) de oxina en H-COOH

En nuestro caso de la oxina representando los valores de la forma indicada anteriormente se obtiene la figura 11, que presenta un valor de ordenada en el origen de 0,21.

Conocida la constante de disociación de la oxina, podemos conocer por medio de las ecuaciones (18) y (43) el salto de potencial teórico que ocurrirá en la valoración de esta sustancia en ácido fórmico desde el punto inicial hasta el de equivalencia.

Si consideramos la base pura en solución de ácido fórmico con una concentración centésimo molar, por medio de la ecuación (18) calculamos que la concentración de iones de hidrógeno será $6,585 \cdot 10^{-5}$, y el pH de la solución 4,18.

En punto de equivalencia (considerado igual a la unidad el valor de la constante de disociación del ácido perclórico en ácido fórmico) aplicamos la ecuación (43), con lo que se obtienen una concentración de iones hidrógeno igual a $1,587 \cdot 10^{-5}$ y un valor de pH de 4,799.

Aplicando la ecuación (49) para estos puntos y restando:

$$\begin{aligned} E_{\text{obs.}} &= E_t - 0,0591 \text{ pH} \\ E'_{\text{obs.}} &= E_t - 0,0591 \text{ pH} \\ \hline E'_{\text{obs.}} - E_{\text{obs.}} &= 0,0591 (\text{pH}' - \text{pH}) \end{aligned}$$

y sustituyendo los valores de pH calculados anteriormente, encontramos una diferencia teórica de potencial de 36,5 milivoltios.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

En las valoraciones efectuadas por nosotros la diferencia hallada fue de 41 milivolts, valor muy próximo al teórico.

Por consiguiente, el electrodo de vidrio responde cuantitativamente a los iones hidrógeno en las valoraciones tanto en ácido acético como en ácido fórmico y se demuestra experimentalmente lo deducido por medio de ecuaciones, es decir, que al variar la relación ácido acético-ácido protogénico fuerte, la constante K_b de la base va variando, pero lo hace también la constante de autoprotolisis del disolvente. Por esto, al sustituir sus valores en las ecuaciones (18) y (43), encontramos que las diferencias de pH son cada vez menores. Es decir, que en la valoración potenciométrica es la constante de autoprotolisis la que más influye en el salto de potencial y que la constante K_b de la base lo único que nos muestra es su posibilidad de valoración.

Demostrando que el electrodo de vidrio es reversible, podemos fácilmente determinar constantes de disociación en ácido acético por medio de fuerzas electro-motrices y sustituyendo el valor de la concentración de iones hidrógeno en la fórmula (18).

Queremos resaltar este punto porque, aunque el ácido acético no es concretamente el tema de nuestro trabajo, la importancia que tiene dentro de los medios no acuosos es extraordinaria, y en su bibliografía aparecen muy pocos valores de constantes de disociación de sustancias.

Calculamos las constantes de disociación de diversos productos que poseen grupos funcionales perfectamente definidos y que, aunque sus constantes no eran conocidas, se aplicaba para su valoración la técnica de los medios no acuosos. Estas sustancias fueron: Oxina, 5-7, dicloro oxina, 5-7 dibromo oxina (por ver cómo se manifestaba en ellas el efecto nivelador del ácido acético), glicocola, ácido ϵ -amino capríco, γ -amino butílico, arginina y papaverina.

La técnica empleada fue siempre la misma. Preparar una serie de soluciones distintas en concentración, medir la f.e.m. a 25°C, calcular los valores de K_b y representarlos en función de la raíz cuadrada de la concentración extrapolando a concentración cero.

En las figuras 12, 13, 14, 15, 16, 17 y 18 se interpreta todo fácilmente.

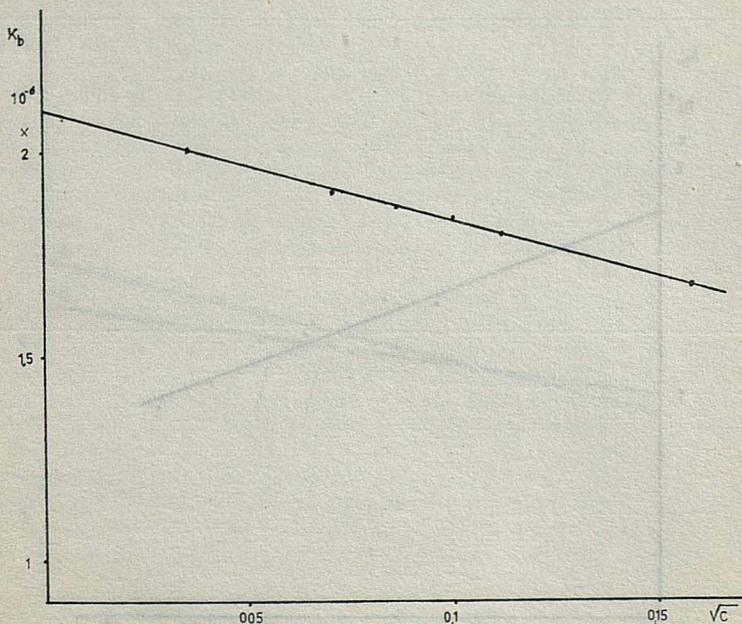


FIG. 12. — Constante de disociación de oxina en ácido acético

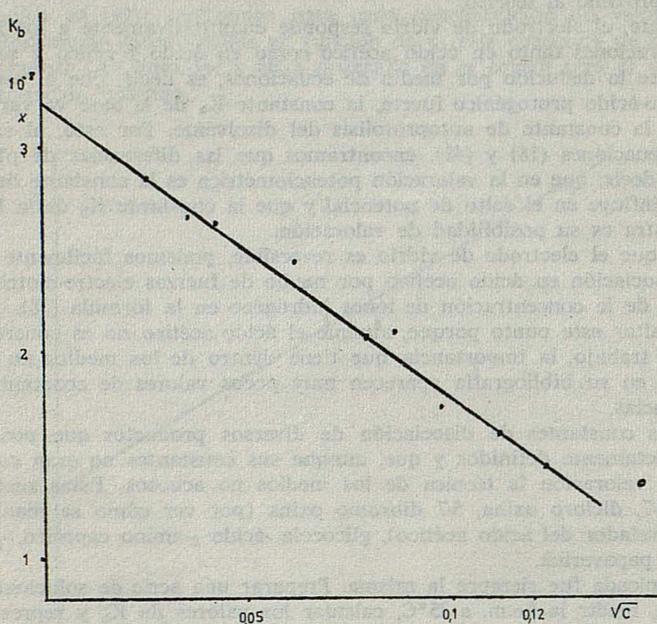


FIG. 13. — Constante de disociación de 5,7 dicloro oxina en ácido acético

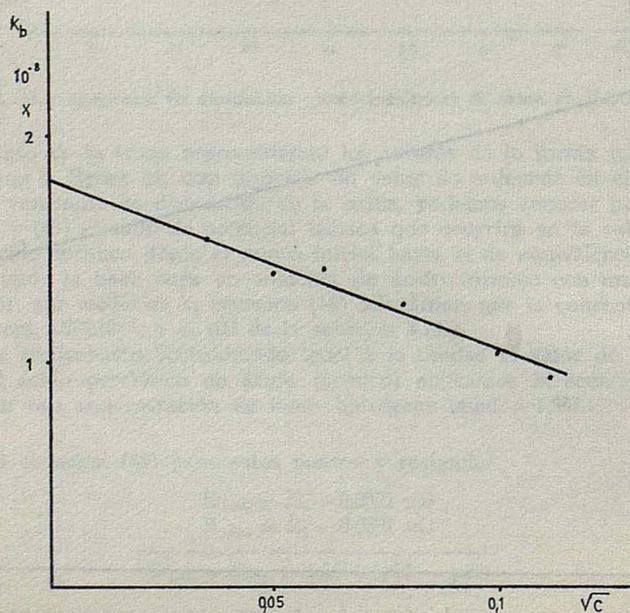


FIG. 14. — Constante de disociación de 5,7 dibromo oxina en ácido acético

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

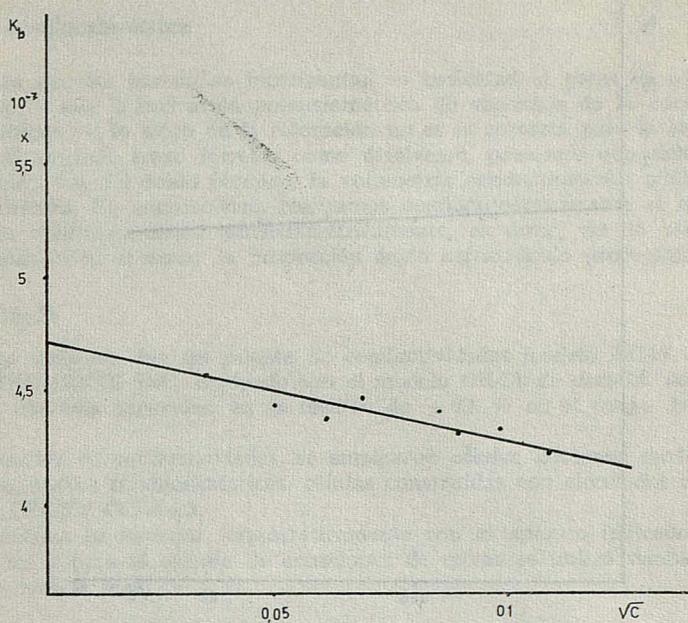


FIG. 15. — Constante de disociación de glicocola en ácido acético

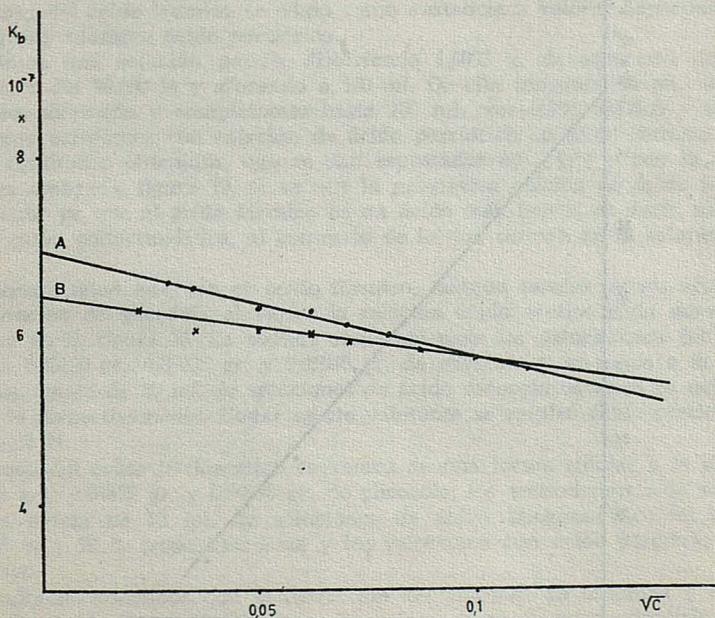


FIG. 16. — Línea A: Constante de disociación del ácido γ -amino-butírico en ácido acético
Línea B: Constante de disociación del ácido ϵ -amino capróico en ácido acético

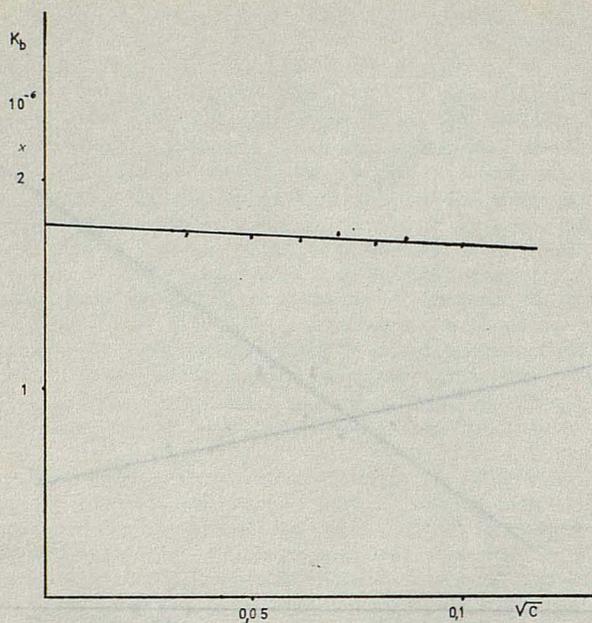


FIG. 17. — Constante de disociación de asginina en ácido acético

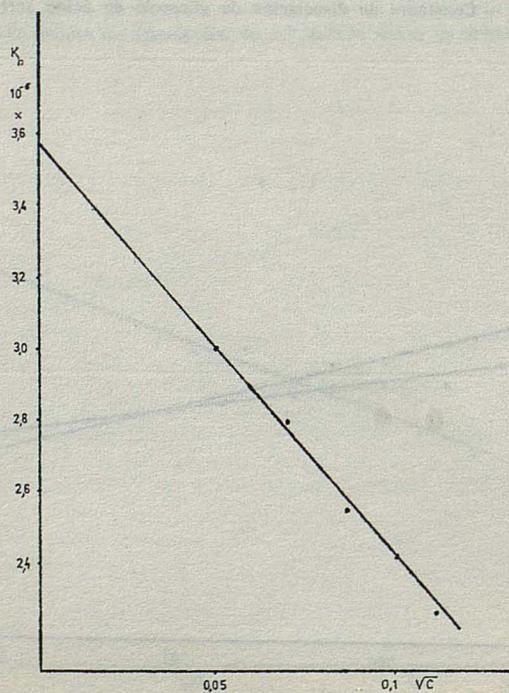


FIG. 18. — Constante de disociación de papaverina en ácido acético

Volumetría conductimétrica

Demostrado que las sustancias incrementan su basicidad al pasar de ácido acético a ácido fórmico, y que la indicación potenciométrica de variación de la concentración de los iones hidrógeno o lo largo de la valoración no es la correcta para la localización del punto final al emplear ácido fórmico como disolvente, pensamos que, debido a la alta constante dieléctrica del ácido fórmico, la volumetría conductimétrica podría ser el sistema más correcto. En consecuencia realizamos conductimétricamente el mismo estudio que habíamos verificado antes potenciométricamente, es decir, ver la variación de la curva conductimétrica al variar la proporción ácido acético-ácido protogénico fuerte.

Material utilizado

El aparato utilizado fue un puente de conductividades modelo RC-18 de la INDUSTRIAL INSTRUMENTS INC. equipado con el modelo OK-2A de décadas de capacitancia, que permite dar una seguridad en la medida de $\pm 0,1$ % en el rango de 500 a 50.000 Ohmios.

Para la medida de conductividades, se emplearon células Beckman modelo 6J y 3J y para las volumétricas conductimétricas, células construidas con electrodos también Beckman modelo CEL-5 y CEL-5 \times 3.

Las volumetrías se hicieron termostáticamente con el aparato indicado en la parte potenciométrica y para el cálculo de ecuaciones de rectas se utilizó también el ordenador I. B. M. modelo 1620.

Experimental

En el caso del ácido fórmico se eligió como sustancia a valorar aspartato de arginina y como agente valorante ácido perclórico.

Preparamos una solución patrón disolviendo 1,0003 g. de aspartato de arginina en ácido fórmico del 98-100 % y aforando a 100 ml. De ella tomamos 10 ml., los pasamos a la vasija de valoración y completamos hasta 100 ml. con ácido acético y ácido fórmico. Seguidamente valoramos con solución de ácido perclórico en ácido fórmico 0,5440 N.

En los resultados obtenidos, que se dan expresados en $\mu\Omega^{-1}$ y con la corrección de volumen ya realizada, figura 19, se ve que la progresiva adición de ácido fórmico, como era de esperar ya que el ácido fórmico es un ácido más fuerte, es decir, más disociable, mejora la curva conductimétrica, al contrario de lo que ocurría en la valoración potenciométrica.

Exactamente igual que con el ácido fórmico, aunque mucho menos acusado, ocurría en la valoración de glicocola al variar la relación ácido acético-ácido monocloroacético, como se ve en la figura 20. La técnica empleada para las valoraciones fue la siguiente: Se pesaron 0,05100 gr., 0,05035 gr. y 0,05040 gr. de glicocola y se pasan a la vasija de valoración con ayuda de 50 ml. de soluciones de ácido monocloroacético en ácido acético al 0, 20 y 40 % respectivamente. Como agente valorante se empleó ácido perclórico en ácido acético 0,1048 N.

En el caso del ácido tricloroacético operamos de una forma similar a la anterior. Pesamos 0,0500 grs., 0,04875 gr. y 0,04930 gr. de glicocola, los trasladamos a la vasija de valoración con ayuda de 50 ml. de soluciones de ácido tricloroacético en ácido acético al 0 %, 20 % y 50 % respectivamente y los valoramos con ácido perclórico 0,1048 N en ácido acético.

Los resultados obtenidos con la corrección del volumen ya realizada y expresados en $\mu\Omega^{-1}$, se dan en la figura 21. El efecto de mejorar la curva conductimétrica es marcado, aunque no tanto como el de destruir la curva potenciométrica de la primera parte de nuestro trabajo.

Es de destacar que el comportamiento de las volumetrías es el mismo que el que ocurre en la valoración conductimétrica ácido-base en medio acuoso.

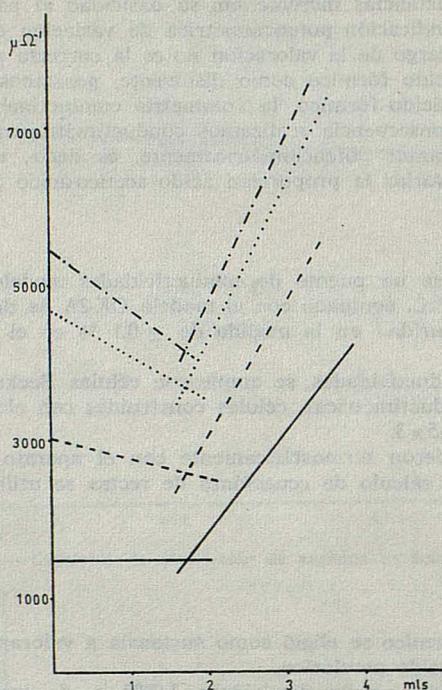


FIG. 19. — Variación de la curva conductimétrica de valoración de aspartato de arginina en función de la relación ácido fórmico: ácido acético

Línea continua:	25 % de ácido fórmico
» de trazo:	50 % de » »
» de puntos:	75 % de » »
» de punto y trazo:	90 % de » »

Empleando únicamente ácido fórmico como disolvente y ácido perclórico en ácido fórmico como valorante, se obtenían curvas conductimétricas correspondientes a la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte, tanto si la solución de agente valorante era diluida como relativamente concentrada, y el punto de equivalencia era el teórico. En efecto, realizamos valoraciones de glicocola y de aspartato de arginina de la siguiente forma: Pesamos 0,1472 gr. de glicocola, los disolvimos en ácido fórmico del 98-100 % y aforamos con este mismo ácido a 200 ml. De esta solución tomamos 50 ml., los trasladamos a la vasija de valoración y los valoramos con solución de ácido perclórico en ácido fórmico 0,1015 N.

Para el aspartato de arginina pesamos 0,1461 grs. los pasamos a la vasija de valoración con ayuda de 100 ml. de ácido fórmico y los valoramos con solución de ácido perclórico en ácido fórmico 0,4730 N. Los resultados de las determinaciones se dan en la figura 22.

En la bibliografía de las aplicaciones de las valoraciones conductimétricas en medios no acuosa solamente aparece el ácido fórmico en un trabajo de McCurdy y Galt (14) pero estos autores no lo utilizan solo, sino en proporción 1:1 con 1,4 dioxano. Ante el campo de trabajo que se nos abría decidimos hacer un estudio químico-físico conductimétrico

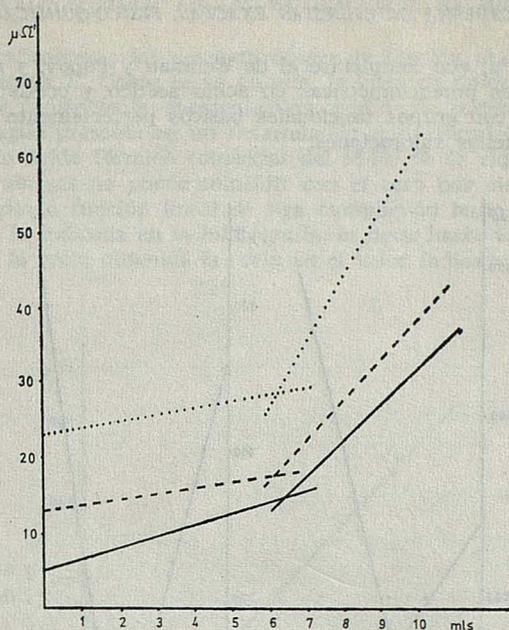


Fig. 20. — Variación de la curva conductimétrica de valoración de glicina en función de la relación (P/v) ácido monocloroacético-ácido acético

Línea continua: 0 % de ácido monocloroacético
 » de trazos: 20 % de »
 » de puntos: 40 % de »

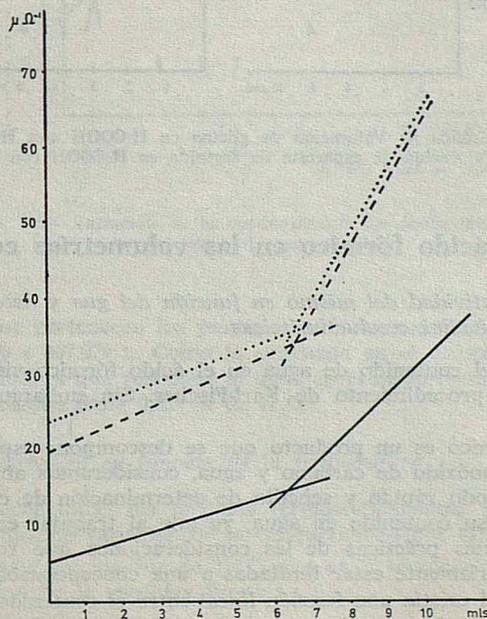


Fig. 21. — Variación de la curva conductimétrica de valoración de glicina en función de la relación (P/v) ácido tricloroacético-ácido acético

Línea continua: 0 % de ácido tricloroacético
 » de trazos: 20 % de »
 » de puntos: 50 % de »

del fórmico del 98-100 %, que completase el de Wehman y Popov, y un estudio comparativo de las valoraciones potenciométricas en ácido acético y conductimétricas en ácido fórmico de sustancias con grupos funcionales básicos perfectamente estudiados desde el punto de vista de aquellas valoraciones.

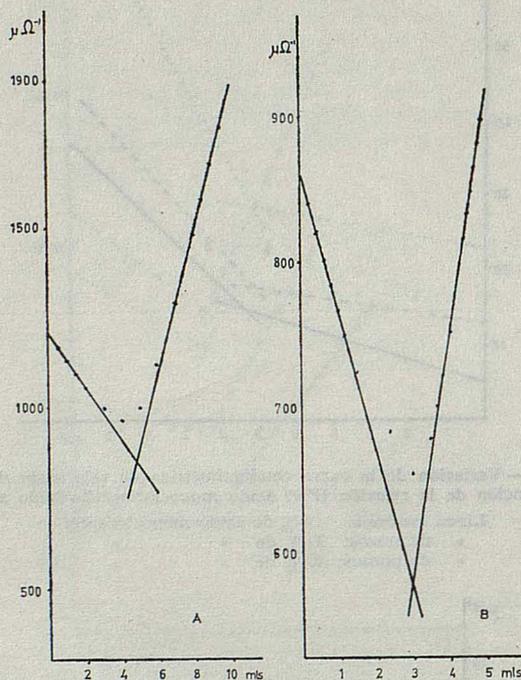


FIG. 22. — Gráfica A: Valoración de glicina en H-COOH con HClO, 0,1 N
Gráfica B: Valoración de aspartato de arginina en H-COOH con HClO, 0,5 N

B. — Estudio del ácido fórmico en las volumetrías conductimétricas

Variación de la conductividad del mismo en función del agua y determinación de su porcentaje por medias conductimétricas

La determinación del contenido de agua en el ácido fórmico viene indicada en la bibliografía (15) por el procedimiento de Karl-Fischer. Sin embargo el procedimiento es tedioso.

Como el ácido fórmico es un producto que se descompone espontáneamente en función del tiempo en monóxido de carbono y agua, consideramos absolutamente necesario el disponer de un método rápido y sencillo de determinación de este grado de descomposición, es decir, de su contenido en agua, ya que al trabajar en medio no acuoso la aplicación a realizaciones prácticas de las consideraciones que resulten de su estudio teórico deberán necesariamente estar limitadas a una concentración máxima.

Con objeto de ver si existía una función lineal entre el contenido de agua y la conductividad colocamos en sendos matraces aforados de 100 ml. las cantidades de agua de conductividad indicadas en la figura 23 y seguidamente medimos la conductividad de estas soluciones a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ después de conseguida la estabilidad térmica.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

Representando gráficamente las conductividades en función de los ml. de agua añadidos, obtuvimos la figura 23. Como se ve en ella, la línea de unión de los puntos es una recta perfecta y por consiguiente, mediante una medida de conductividad podemos conocer la cantidad de agua presente en un determinado ácido fórmico. Ahora bien, nosotros hemos partido de un ácido fórmico comercial del 98-100 % de riqueza y por consiguiente el valor cero en abscisas no puede coincidir con el cero por cien. Lo que sí podemos suponer es que la citada función lineal se siga cumpliendo hasta el valor cero y tomar como conductividad la indicada en la bibliografía, es decir hacer un desplazamiento de la ordenada hasta que la recta obtenida la corte en el valor indicado en la bibliografía (16).

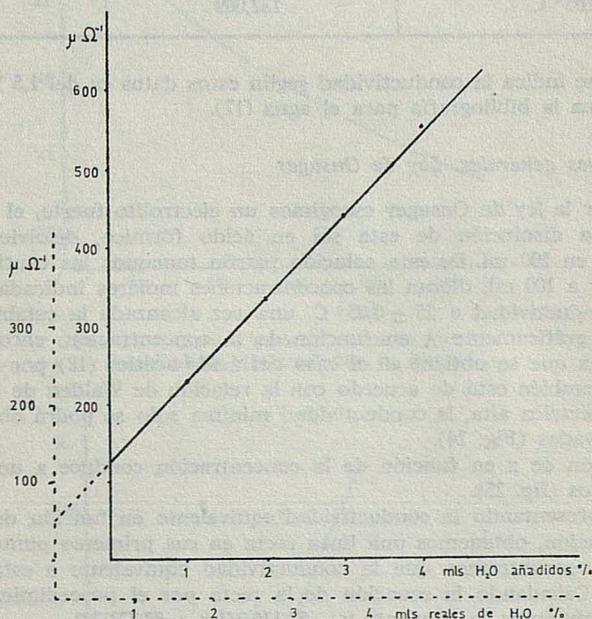


FIG. 23. — Variación de la conductividad del ácido fórmico en función del agua añadida

La ecuación a la que pertenecen los puntos anteriores, calculada por los mínimos cuadrados, es $y = 120,9996 + 107,079 x$. Como la ordenada en el origen, según la bibliografía es 56, la ecuación verdadera que responde al agua en el ácido fórmico es $y = 56 + 107,075 x$ y el ácido fórmico utilizado tenía 0,654 % de H₂O.

Variación de la conductividad en función de la temperatura

Aún a pesar de hacer todas las medidas termostáticamente, consideramos necesario saber el tanto por ciento, de variación de la conductividad por grado de temperatura.

La temperatura media elegida fue de 25°C, que es la temperatura a la cual operamos siempre. Los resultados de la medidas fueron:

TABLA 10

Temperatura	Conductividad $\mu \Omega^{-1}$	Diferencia
22 \pm 0,05° C	120,315	1,919
23 \pm 0,05° C	122,234	1,952
24 \pm 0,05° C	124,186	1,924
25 \pm 0,05° C	126,110	1,893
26 \pm 0,05° C	128,003	2,104
27 \pm 0,05° C	130,107	1,852
28 \pm 0,05° C	132,069	

La variación que indica la conductividad según estos datos es del 1,5 %, valor muy parecido al que indica la bibliografía para el agua (17).

Estudio de las leyes generales. Ley de Onsager

Para comprobar la ley de Onsager escogimos un electrolito fuerte, el cloruro potásico.

Preparamos una disolución de esta sal en ácido fórmico, disolviendo 0,74595 gramos de la misma en 200 ml. De esta solución patrón tomamos las cantidades necesarias para que al aforar a 100 ml. dieran las concentraciones molares indicadas en la figura 24 y medimos su conductividad a 25 \pm 0,05° C, una vez alcanzada la estabilidad.

Al representar gráficamente Λ en función de la concentración, encontramos que no aparece la parábola que se obtiene en el caso del ácido acético (18) por lo menos no tan definida, lo cual también está de acuerdo con la relación de Walden de que en solventes con constante dieléctrica alta, la conductividad mínima sólo se podrá observar a concentraciones muy elevadas (Fig. 24).

La representación de x en función de la concentración conduce a una línea recta en sus primeros puntos (fig. 25).

Por último, representando la conductividad equivalente en función de la raíz cuadrada de la concentración, obtenemos una línea recta en sus primeros puntos. Extrapolando a dilución infinita encontramos que la conductividad equivalente a esta dilución es de $52,7 \cdot 10^{-6}$ (fig. 26). Calculando la ecuación de la recta por el procedimiento de los mínimos cuadrados, obtuvimos la siguiente $y = 57.136.231 x + 52.723.281$.

De todo esto deducimos que la ley de Onsager se cumple para el cloruro potásico cuando se emplea ácido fórmico como disolvente.

Con objeto de tener más datos del cumplimiento de esta ley, preparamos soluciones de cloruro de sodio, de formiato sódico y de formiato potásico.

Solución de cloruro de sodio

La preparamos disolviendo 0,73030 gramos de producto Merck desecado en estufa de vacío a 120° C hasta pesada constantemente en 250 ml. del mismo ácido fórmico que el empleado anteriormente. De esta solución tomamos con pipeta las cantidades necesarias para al aforar a 100 ml. dieran las concentraciones molares indicadas en la figura 27. Seguidamente, y como siempre, medimos las conductividades de estas disoluciones a 25 \pm 0,05° C una vez que alcanzaron la estabilidad.

Representando gráficamente la conductividad equivalente en función de la raíz cuadrada de la concentración obtenemos la fig. 27. Como se ve en ella, la línea obtenida es una recta y por consiguiente la ley de Onsager también es aplicable en este caso. Extrapolando a dilución infinita obtenemos un valor de $48,5 \cdot 10^{-6}$ para la conductividad equivalente. La ecuación de la recta calculada por el método de los mínimos cuadrados es $y = 47.563.005 x + 48.494.834$.

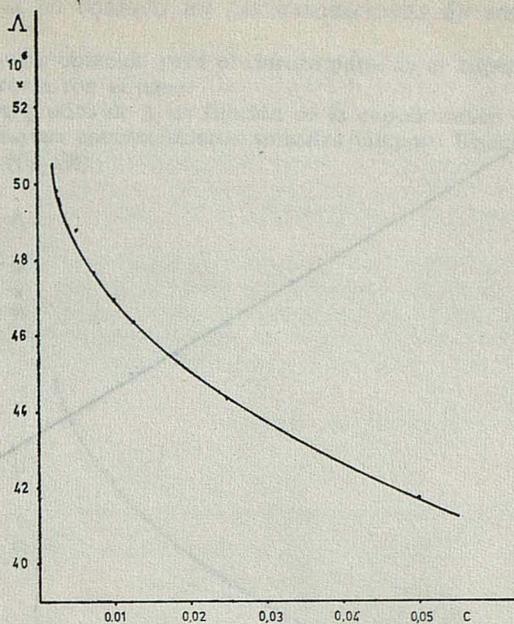


FIG. 24. — Cloruro potásico en ácido fórmico.
Cumplimiento de la relación de WALDEN

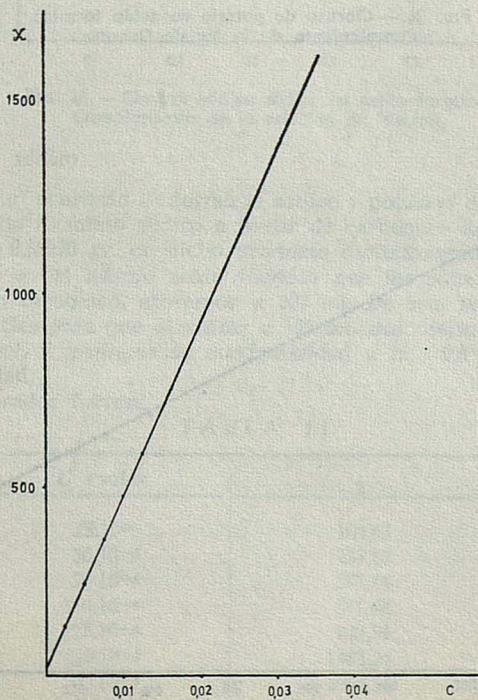


FIG. 25. — Cloruro potásico en ácido fórmico.
Dependencia de la conductividad con la concentración

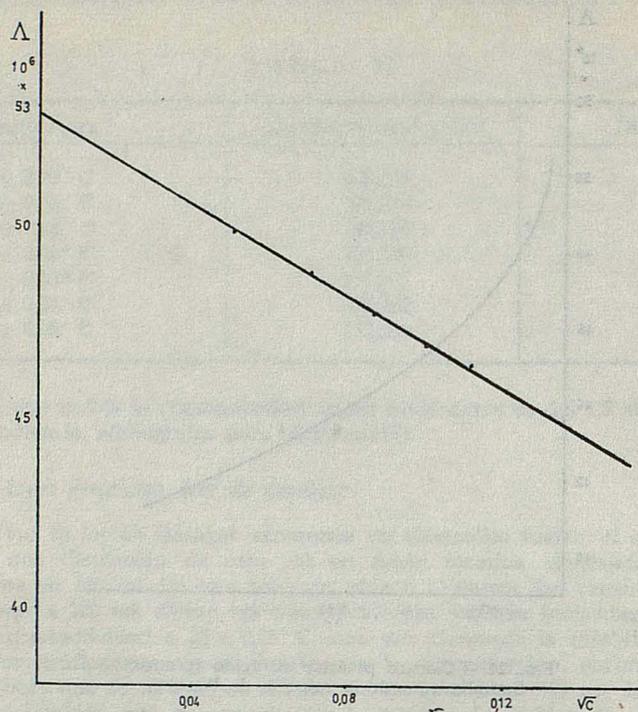


FIG. 26. — Cloruro de potasio en ácido fórmico.
Cumplimiento de la ley de ONSAGER

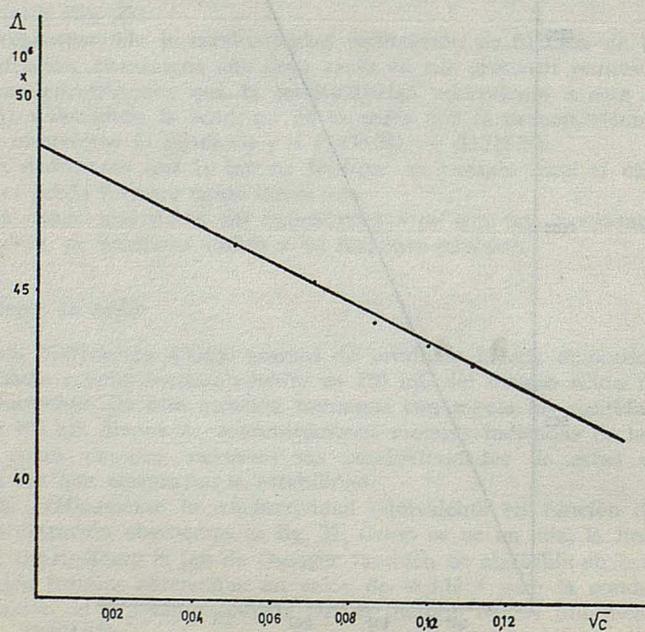


FIG. 27. — Cloruro sódico en ácido fórmico.
Cumplimiento de la ley de ONSAGER

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

Como se ve, el valor obtenido para el cloruro potásico es superior al obtenido para el sódico, tal como ocurre con el agua.

La representación gráfica de Λ en función de la concentración también conduce a una línea curva, pero con las concentraciones tomadas tampoco llegamos al valor de la conductividad mínima (fig. 28).

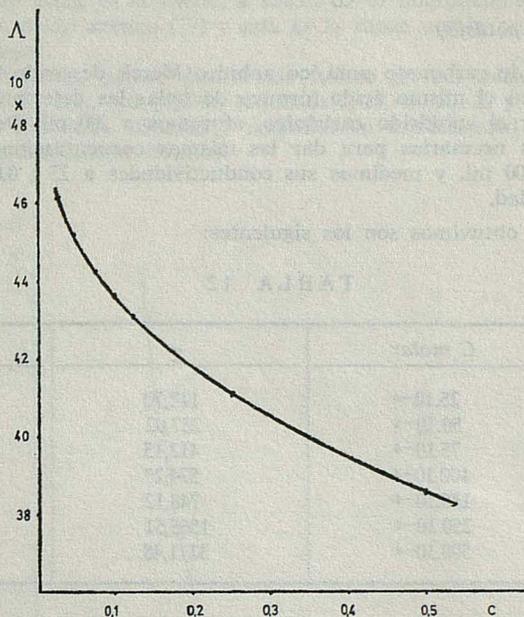


FIG. 28. — Cloruro sódico sódico en ácido fórmico. Cumplimiento de la relación de WALDEN

Solución de formiato sódico

Al no disponer en el comercio de formiato sódico y potásico de absoluta garantía, preparamos la solución de formiato sódico a partir de carbonato de sodio purísimo Merck.

Para ello pesamos 0,52990 gr. de dicho producto perfectamente desecado en estufa de vacío, los disolvimos en el mismo ácido fórmico que las soluciones anteriores y, tras expulsar el anhídrido carbónico, aforamos a 200 ml. De esta solución patrón tomamos las cantidades necesarias para que al aforar a 100 ml. nos dieran las concentraciones indicadas posteriormente, y medimos su conductividad a 25 + 0,0°C una vez que se hubo alcanzado la estabilidad.

Los valores encontrados fueron:

TABLA 11

Solución	C molar	χ	Λ
1	25.10 ⁻⁴	104,63	41,852.10 ⁶
2	50.10 ⁻⁴	239,87	47,974.10 ⁶
3	75.10 ⁻⁴	387,14	51,618.10 ⁶
4	100.10 ⁻⁴	541,48	54,148.10 ⁶
5	125.10 ⁻⁴	700,54	56,043.10 ⁶
6	250.10 ⁻⁴	1483,24	59,329.10 ⁶
7	500.10 ⁻⁴	2993,32	56,866.10 ⁶

Simplemente fijándonos en la tabla sin necesidad de representar gráficamente, se ve que la conductividad equivalente va creciendo, en función de la concentración, lo cual no es cierto según la ley de Onsager. Esto tiene que ser debido a que en la reacción del carbonato para formar formiato, se nos origina una cantidad de agua que hace aumentar el valor de la conductividad para una determinada concentración.

Solución de formiato potásico

Pesamos 0,6912 gr. de carbonato potásico anhidro Merck desecado hasta pesada constante, los disolvimos en el mismo ácido fórmico de todas las determinaciones anteriores y después de expulsar el anhídrido carbónico, aforamos a 200 ml. De esta solución tomamos las cantidades necesarias para dar las mismas concentraciones que en el caso anterior al aforar a 100 ml. y medimos sus conductividades a $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ una vez que se alcanzó la estabilidad.

Los resultados que obtuvimos son los siguientes:

TABLA 12

<i>Solución</i>	<i>C molar</i>	χ	Λ
1	$25 \cdot 10^{-4}$	112,70	$45,080 \cdot 10^6$
2	$50 \cdot 10^{-4}$	257,02	$51,504 \cdot 10^6$
3	$75 \cdot 10^{-4}$	412,15	$54,953 \cdot 10^6$
4	$100 \cdot 10^{-4}$	574,29	$57,429 \cdot 10^6$
5	$125 \cdot 10^{-4}$	748,12	$59,849 \cdot 10^6$
6	$250 \cdot 10^{-4}$	1565,51	$62,620 \cdot 10^6$
7	$500 \cdot 10^{-4}$	3171,48	$63,429 \cdot 10^6$

Como se ve en la última columna de la tabla, la conductividad equivalente también va creciendo en este caso en función de la concentración. Es decir la solución de formiato potásico preparado a partir de carbonato se comporta de la misma forma que la solución de formiato sódico preparado a partir de carbonato sódico.

Como las concentraciones a las que trabajamos son muy diluidas y las concentraciones de agua de las soluciones de formiato sódico y de formiato potásico son las mismas, se deberá cumplir que la diferencia de las conductividades de estas soluciones sean idénticas a las diferencias de las conductividades de las soluciones de cloruro potásico y de cloruro sódico.

En efecto, comparando tenemos:

TABLA 13

<i>Concentración molar</i>	<i>Diferencia ClK - ClNa</i>	<i>Diferencia HCOOK - HCOONa</i>
$25 \cdot 10^{-4}$	8,77	7,76
$50 \cdot 10^{-4}$	16,97	16,49
$75 \cdot 10^{-4}$	25,14	24,05
$100 \cdot 10^{-4}$	31,71	31,55
$125 \cdot 10^{-4}$	39,33	35,75
$250 \cdot 10^{-4}$	78,04	79,10
$500 \cdot 10^{-4}$	152,78	171,30

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

Es decir, que la ley de Kohlrausch de la migración independiente de los iones, se cumple cuando se utiliza como disolvente el ácido fórmico del 98-100 %.

Al cumplirse la ley de Onsager decidimos calcular las conductividades equivalentes a dilución infinita de algunas sustancias ácidos y bases.

Al no poder trabajar con ácido perclórico, por estar en solución acuosa, estudiamos el ácido maléico. Este ácido es el usado, a veces, en la microdeterminación potenciométrica de alcaloides en ácido acético (19) y esta es la razón por la que decidimos trabajar con él en ácido fórmico.

Preparamos una solución patrón disolviendo 1,61606 gr. del mismo en ácido fórmico y aforamos a 200 ml. De ella, con pipeta, tomamos 5, 10, 15, 20, 25 y 50 ml. y los completamos hasta 100 ml. con ácido fórmico y medimos su conductividad de $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ una vez que se alcanzó la estabilidad térmica.

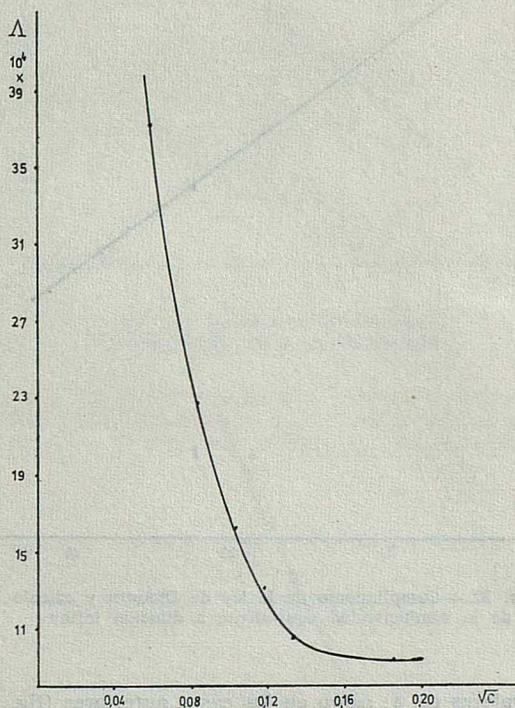


FIG. 29. — Acido maleico en ácido fórmico.
Incumplimiento de la ley de ONSAGER.

Como puede verse en la figura 29, la conductividad del ácido maléico es muy pequeña, lo cual es lógico al ser un ácido muy débil y estar en un medio fuertemente ácido.

Al representar Δ en función de \sqrt{C} vemos que la línea seguida por los puntos tiene forma parabólica, tal como ocurre en el agua con sustancia de débil carácter ácido o básico y por consiguiente no se cumple en este caso la ley de Onsager.

Bases

Como base se tomamos oxina, urea y acetanilida.

Oxina

Las disoluciones de oxina las preparamos pesando individualmente las cantidades de producto y aforando a 100 ml. con ácido fórmico. Como en los casos anteriores medimos la conductividad a $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ una vez que las soluciones alcanzaron la estabilidad térmica.

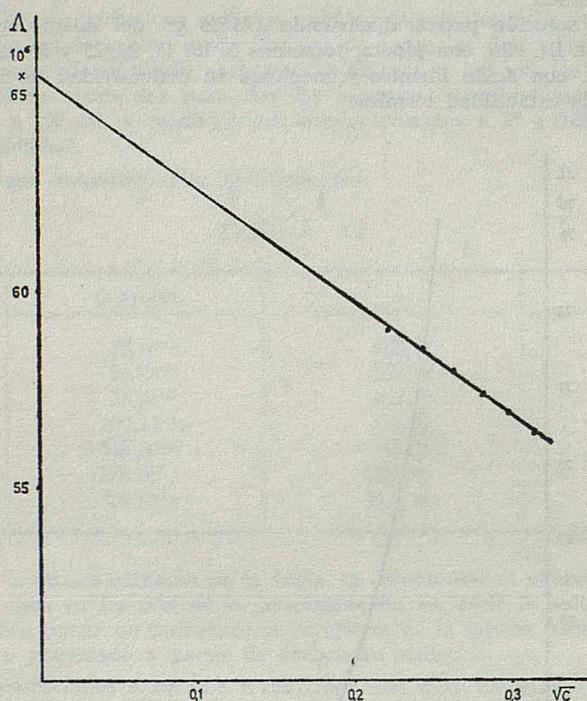


FIG. 30.—Cumplimiento de la ley de ONSAGER y cálculo de la conductividad equivalente a dilución infinita

Representados los valores de Λ , como en los casos anteriores (fig. 30) se ve que están en línea recta y la ecuación, de la misma, calculada por el método de mínimos cuadrados, corta a la ordenada en el valor:

$$\Lambda_{\infty} = 65.531.428$$

Urea

Como en el caso de la oxina preparamos directamente por pesada, soluciones desde 0,05 hasta 0,1 Molar y medimos su conductividad también a $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

La representación de Λ en función de la raíz cuadrada de la concentración, conduce a una línea recta (fig. 31) que corta al eje de ordenadas (valor calculado por los mínimos cuadrados) en el punto:

$$\Lambda_{\infty} = 47.695.800$$

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

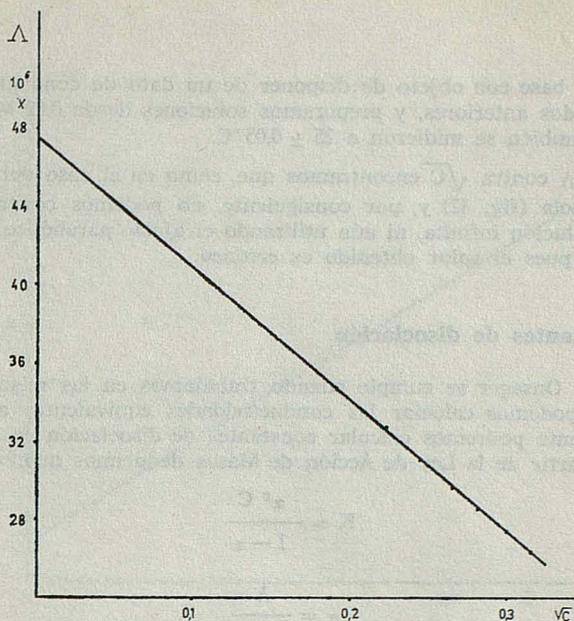


Fig. 31. — Urea en ácido fórmico.
Cumplimiento de la ley de ONSAGER

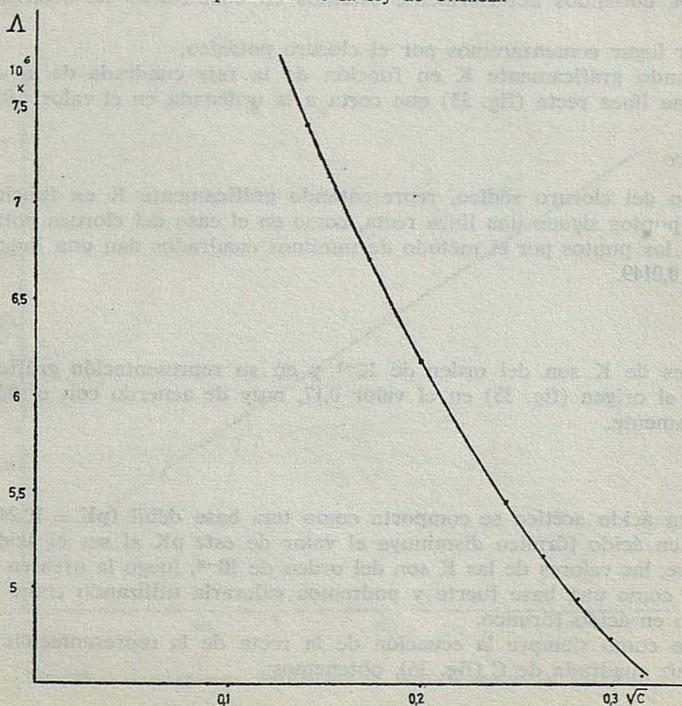


Fig. 32. — Acetanilida en ácido fórmico

Acetanilida

Escogimos esta base con objeto de disponer de un dato de conductividad equivalente inferior al de los dos anteriores, y preparamos soluciones desde 0,02 M hasta 0,1 M. Sus conductividades también se midieron a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Representando Λ contra \sqrt{C} encontramos que, como en el caso del ácido maléico, se obtiene una parábola (fig. 32) y, por consiguiente, no podemos conocer el valor de la conductividad a dilución infinita, ni aún utilizando el ajuste parabólico por mínimos cuadrados en I.B.M., pues el valor obtenido es erróneo.

Cálculo de constantes de disociación

Como la ley de Onsager se cumple cuando trabajamos en las mismas condiciones, y a partir de ella podemos calcular las conductividades equivalentes a dilución infinita, conductimétricamente podremos calcular constantes de disociación en ácido fórmico.

En efecto: a partir de la Ley de Acción de Masas deducimos que:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

y como

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

con los datos obtenidos anteriormente estamos en condiciones de determinar estos valores.

En primer lugar comenzaremos por el cloruro potásico.

Representando gráficamente K en función de la raíz cuadrada de la concentración, obtenemos una línea recta (fig. 33) que corta a la ordenada en el valor 0,0100.

Cloruro sódico

En el caso del cloruro sódico, representando gráficamente K en función de \sqrt{C} vemos que los puntos siguen una línea recta, como en el caso del cloruro potásico (fig. 34).

Ajustando los puntos por el método de mínimos cuadrados dan una línea de ordenada en el origen 0,0149.

Oxina

Los valores de K son del orden de 10^{-1} y en su representación gráfica cortan a la ordenada en el origen (fig. 35) en el valor 0,17, muy de acuerdo con el 0,21 hallado potenciométricamente.

Urea

La urea en ácido acético se comporta como una base débil ($\text{pK} = 10,24$), luego es de esperar que en ácido fórmico disminuya el valor de este pK al ser el ácido más fuerte.

Como se ve, los valores de las K son del orden de 10^{-2} , luego la urea en ácido fórmico se comporta como una base fuerte y podremos valorarla utilizando como valorante ácido perclórico en ácido fórmico.

Calculando como siempre la ecuación de la recta de la representación de K en función de la raíz cuadrada de C (fig. 36), obtenemos:

$$Y = -0,0595 x + 0,08553$$

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

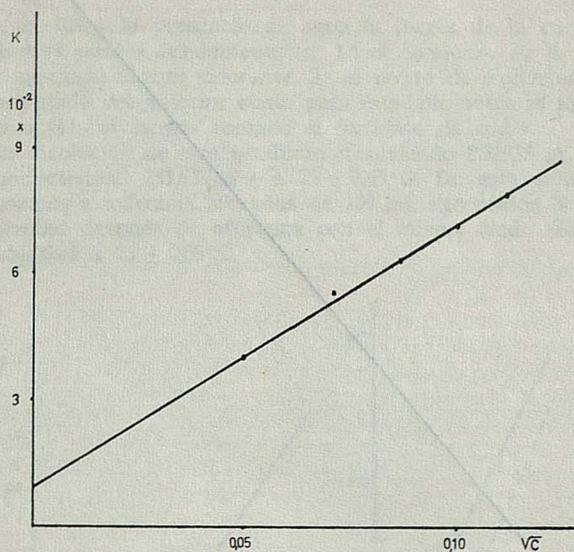


Fig. 33. — Constante de disociación del cloruro potásico en ácido fórmico

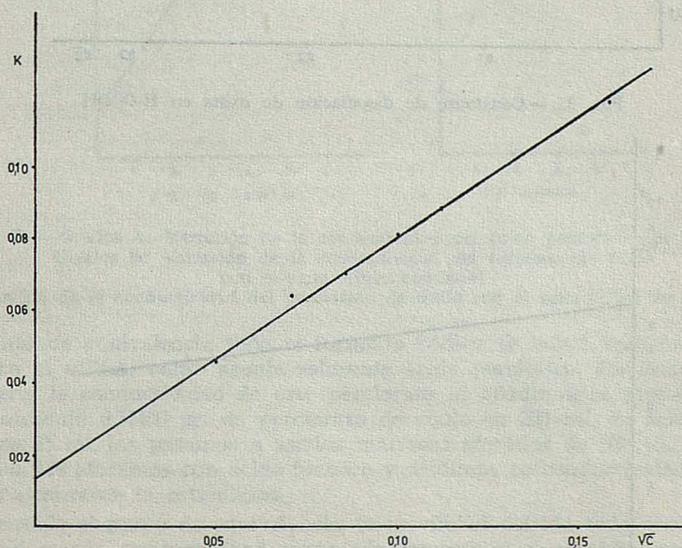


Fig. 34. — Constante de disociación de cloruro sódico en H-COOH

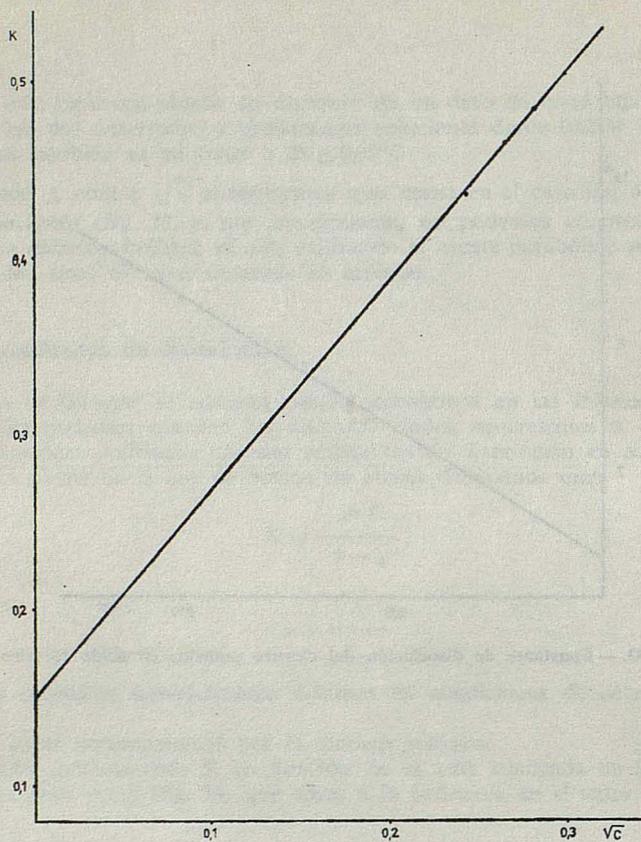


FIG. 35. — Constante de disociación de oxina en H-COOH

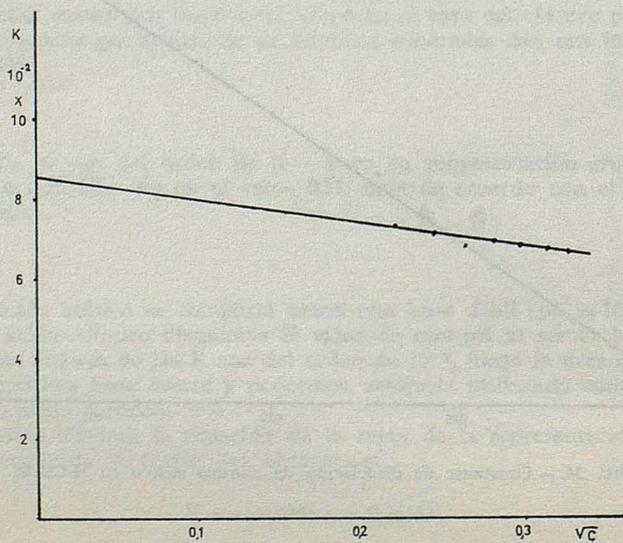


FIG. 36. — Constante de disociación de urea en H-COOH

Influencia del agua en la valoración conductimétrica

Para ver como modifica la presencia de agua la forma de la curva conductimétrica hemos considerado tres puntos fundamentales: 1.º el comienzo de la valoración, cuando todavía no hemos agregado agente valorante, 2.º el punto de equivalencia y 3.º un punto lo suficientemente alejado del anterior como para que sólo actúe el agente valorante.

Como sustancia a valorar hemos tomado el formiato de sodio.

Preparamos una disolución de este producto disolviendo 0,31935 gr. en 200 ml. de ácido fórmico de conductividad $253,93 \mu\Omega^{-1}$ a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. De esta solución patrón tomamos 25 ml. los pasamos a matraces aforados de 100 ml. agregamos X ml. de agua y medimos su conductividad después de aforados con el mismo ácido fórmico una vez que alcanzaron la estabilidad a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

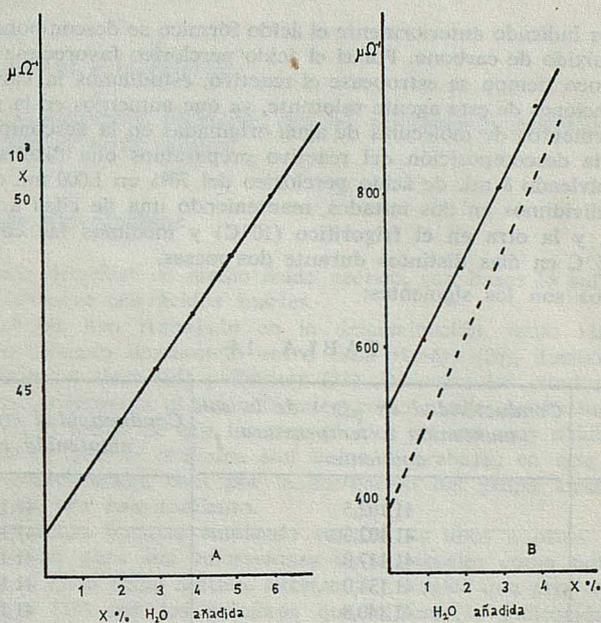


FIG. 37. — Gráfica A: Variación de la conductividad del ácido pentóico con el agua
Gráfica B: Variación de la conductividad del formiato de sodio con el agua (línea continua)
Variación de la conductividad del perclorato de sodio con el agua (línea de trazos)

En el punto de equivalencia todo el formiato sódico se habrá transformado en perclorato sódico al utilizar como agente valorante ácido perclórico. Por consiguiente, para ver como varía la conductividad de este perclorato al añadir agua preparamos una disolución disolviendo 0,57490 gr. de perclorato de sodio en 200 ml. de ácido fórmico, de aquí tomamos 25 ml. los pasamos a sendos matraces aforados de 100 ml. agregamos los X ml. de agua, los aforamos con ácido fórmico y medimos su conductividad a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ una vez que alcanzaron la estabilidad.

Una vez pasado el punto de equivalencia, la movilidad del ión hidrógeno, formonio en este caso, hará que la conductividad crezca rápidamente, y si consideramos un punto lo suficientemente alejado podemos suponer que este es el mismo valorante.

Para ello preparamos una disolución de 8 ml. de ácido perclórico de aproximadamente el 70% en 500 ml. de ácido fórmico. De ella tomamos 50 ml. los pasamos a sendos matra-

ces aforados de 100 ml., agregamos los X ml. de agua, los enrasamos con ácido fórmico y medimos su conductividad a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$, una vez que alcanzaron la estabilidad.

Representando gráficamente los puntos obtenidos en estas series de medidas (fig. (37), vemos que se encuentran en línea recta. Por consiguiente al ser lineal en todos los casos la variación de la conductividad con el contenido de agua, lo más probable es que para pequeñas concentraciones no se modifiquen el punto de equivalencia de una volumetría. En efecto, comprobado experimentalmente en la valoración de formiato de sodio en un ácido fórmico con un contenido de agua del 4 % el punto de equivalencia no nos varió dentro de los errores experimentales. Por consiguiente hasta este contenido de agua, las valoraciones conductimétricas en ácido fórmico son posibles.

Estudio de la estabilidad del reactivo ácido perclórico en ácido fórmico

Como ya hemos indicado anteriormente el ácido fórmico se descompone espontáneamente en agua y monóxido de carbono. Por si el ácido perclórico favoreciese esta descomposición, y en muy poco tiempo se estropease el reactivo, estudiamos la variación de la conductividad de soluciones de este agente valorante, ya que aumentos en la misma serán consecuencia de incrementos de moléculas de agua originadas en la descomposición.

Para estudiar la descomposición del reactivo preparamos una disolución aproximadamente 0,1 M, disolviendo 8 ml. de ácido perclórico del 70% en 1.000 ml. de ácido fórmico. Esta solución la dividimos en dos mitades, manteniendo una de ellas a una temperatura ambiente $20-25^\circ\text{C}$, y la otra en el frigorífico (10°C) y medimos las conductividades de ambas a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ en días distintos durante dos meses.

Estos resultados son los siguientes:

TABLA 14

Días de preparación	Conductividad en $\mu\Omega^{-1}$ de la sol. mantenida a temperatura ambiente	Conductividad en $\mu\Omega^{-1}$ de la sol. mantenida en frigorífico
0	41.102,5	41.102,0
1	41.102,6	41.102,3
3	41.117,0	41.109,0
5	41.134,0	41.113,0
10	41.140,0	41.123,0
14	41.148,1	41.124,0
17	41.165,3	41.139,6
19	41.180,0	41.150,0
26	41.190,5	41.158,3
33	41.195,0	41.164,2
40	41.200,1	41.166,2
50	41.206,4	41.168,5
60	41.220,1	41.173,7

Como puede verse la diferencia de conductividades al cabo de dos meses de preparación es muy pequeña (117,6 y 71,7 $\mu\Omega^{-1}$ respectivamente) y corresponde a un incremento en agua inferior a 0,1 ml. %, según los datos de la figura 23 por lo que podemos considerar que este reactivo es perfectamente estable.

C. — Aplicaciones de las valoraciones conductimétricas empleando como disolvente el ácido fórmico

Demostrado que las sustancias que se comportan como bases en ácido acético se comportan como bases más fuertes en ácido fórmico, que el reactivo ácido perclórico en ácido fórmico es estable y que el pequeño porcentaje de agua del ácido fórmico comercial (P. a.) no afecta a las determinaciones conductimétricas, estudiamos la aplicación de la volumetría conductimétrica empleando ácido fórmico como disolvente para la valoración de:

- I. Aminoácidos.
- II. Sulfamidas.
- III. Alcaloides.
- IV. Sales orgánicas e inorgánicas.

Comparando los resultados obtenidos con las valoraciones potenciométricas empleando como disolvente el ácido acético.

I. Valoración de aminoácidos

Los aminoácidos disueltos en medio ácido acético, son bases lo suficientemente fuertes como para valorarse con ácidos fuertes.

Numerosos autores han trabajado en la determinación, tanto visual como potenciométrica de los mismos destacando entre ellos HARRIS (20), TOENNIES y CALLAN (21), EKEBLAD (22) McCURDY y GALT (14) y TOMICEK (23). De entre los citados, algunos utilizan en mayor o menor proporción el ácido fórmico como medio de disolución, argumentando para su empleo el hecho de que los aminoácidos no son muy solubles en ácido acético y los resultados que se obtienen son bajos al trabajar en este medio, bien por una incompleta solubilización, bien por la acetilación del grupo amino si se ha favorecido la disolución por calentamiento.

La cantidad de ácido fórmico empleado variaba de unos a otros autores; así TOENNIES y CALLAN utilizan para sus valoraciones tanto visuales como potenciométricas de un 5 a un 10 % y el resto ácido acético. EKEBLAD (22) emplea una proporción menor (2 %).

McCURDY y GALT (14) son los primeros que utilizan la indicación conductimétrica para la determinación de aminoácidos en medio no acuoso, empleando como medio de disolución ácido fórmico-dioxano en relación molar 1:1. Como valorante emplean ácido perclórico en el mismo medio de disolución.

Por todo lo dicho se ve que el ácido fórmico como tal no ha sido empleado como disolvente en la determinación de aminoácidos en medios no acuosos. Como consecuencia hemos realizado una serie de determinaciones conductimétricas en ácido fórmico de varios aminoácidos y potenciométricas en ácido acético de los mismos aminoácidos, siguiendo las directrices de los autores anteriormente citados, con objeto de ver su posible valoración y un estudio comparativo de los dos procedimientos.

Los resultados totales se dan en la Tabla 28 y como en ella se ve, el método conductimétrico es en todo comparable al potenciométrico con la ventaja de la muy superior solubilidad de los aminoácidos en el ácido fórmico.

TABLA 15

VALORACIÓN DE ÁCIDO γ -AMINO BUTÍRICO

Valoración potenciométrica

0,0649 g. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	325		
1,00	331		
2,00	340		
3,00	350		
3,50	356		
4,00	366		
4,55	371		
4,50	378		
4,75	386		
5,00	398		
5,10	403		
5,20	415		
5,30	427		
	 300	
5,25	442 420	
		... 1.540 + 22.400
5,40	463		
	 600 18.800
5,45	540		
	 300	
5,50	570		
5,55	585		
5,60	591		
5,75	606		
6,00	615		
6,25	621		
6,50	625		
7,00	627		
8,00	629		
9,00	629		
10,00	630		

Punto de equivalencia: 5,427 ml.

Gramos hallados: 0,6434.

% = 99,14.

Valoración conductimétrica

0,2020 g. en 100 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,6760 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	948,00
0,10	936,13
0,20	926,95
0,30	918,04
0,40	908,92
0,50	899,37
0,60	889,60
1,00	843,07
1,50	786,52
2,00	741,33
2,40	726,42
2,60	730,51
3,00	771,67
3,20	807,95
3,50	870,84
3,70	917,84
4,00	993,30
4,20	1050,85
4,30	1079,81
4,50	1137,79
4,70	1195,78
4,90	1253,62
5,00	1282,70

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 95,33 X + 946,73.$$

$$Y = 289,89 X - 166,77.$$

Punto de equivalencia: 2,89 ml.

Gramos hallados: 0,20145.

% = 99,73.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 16

VALORACIÓN DE ÁCIDO ASPÁRTICO

Valoración potenciométrica

0,0738 gr. en 2 ml. de ácido fórmico y 98 ml. de acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1061 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	356		
1,00	362		
2,00	375		
3,00	397		
3,50	397		
4,00	408		
4,25	416		
4,50	426		
4,75	437		
5,00	462		
5,05	472		
	 280	
5,10	486		
	 440	
5,15	508	 + 10.000
	 940	
5,20	555	 - 12.400
	 320	
5,25	571		
5,30	582		
5,40	596		
5,40	605		
5,75	617		
6,00	625		
7,00	641		
6,50	636		
8,00	648		
9,00	642		
10,00	656		

Punto de equivalencia: 5,17 ml.

Gramos hallados: 0,07301.

% = 98,92.

Valoración conductimétrica

0,0651 g. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1142,88
0,25	1125,14
0,50	1107,42
0,75	1088,84
1,00	1071,25
1,25	1053,85
1,500	1073,55
1,75	1020,20
2,00	1003,50
3,00	947,17
4,00	922,02
5,00	963,64
6,00	1085,98
6,50	1167,59
7,00	1254,35
7,50	1350,81
8,00	1444,49
8,50	1543,76
9,00	1644,63
9,50	1745,44
9,75	1795,65
10,00	1848,00

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 69,83 X + 1142,07.$$

$$Y = 199,41 X + 148,71.$$

Punto de equivalencia: 4,79.

Gramos hallados: 0,06475.

% = 99,46.

TABLA 17

VALORACIÓN DE ALANINA

Valoración potenciométrica

0,04790 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1061 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	324		
1,00	337		
2,00	349		
3,00	363		
3,50	373		
4,00	384		
4,25	392		
4,50	403		
4,75	420		
4,85	434		
	 140	
4,95	448	 + 9.600
		... 1.100	
5,05	558	 - 8.500
	 250	
5,15	583		
5,25	594		
5,50	609		
5,75	618		
6,00	624		
6,50	632		
7,00	637		
7,50	640		
8,00	644		
9,00	648		
10,00	650		

Punto de equivalencia: 5,00 ml.

Gramos hallados: 0,04721.

% = 98,55.

Valoración conductimétrica

0,0444 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1189,81
0,25	1170,56
0,50	1150,24
0,75	1134,10
1,00	1114,36
1,25	1098,33
1,50	1078,26
1,75	1061,70
2,00	1044,90
3,00	983,70
4,00	949,27
5,00	977,90
6,00	1090,96
6,50	1169,66
7,00	1256,92
7,50	1347,53
8,00	1441,78
8,50	1537,02
9,00	1634,30
9,50	1729,51
9,75	1778,41
10,00	1828,14

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 72,39 X + 1188,20.$$

$$Y = 192,17 X + 95,16.$$

Punto de equivalencia: 4,85 ml.

Gramos hallados: 0,04385.

% = 97,76.

TABLA 18

VALORACIÓN DE ASPARTATO DE ARGININA

Valoración potenciométrica

0,05455 gr. en 1 ml. de ácido fórmico y 100 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1061 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	434		
1,00	358		
2,00	373		
3,00	390		
3,50	400		
4,00	414		
4,25	423		
4,50	434		
4,75	453		
4,85	465		
4,95	489 240 + 5.500
5,05	568 790 - 4.500
5,15	602 340	
5,25	615 130	
5,40	627		
5,50	633		
5,75	642		
6,00	648		
6,50	655		
7,00	661		
7,50	664		
8,00	668		
9,00	673		
10,00	674		

Punto de equivalencia: 5,00 ml.

Gramos hallados: 0,05439.

% = 99,70.

Valoración conductimétrica

0,14610 gr. en 10 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,4730 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	859,36
0,20	839,62
0,40	820,36
0,60	801,65
0,80	783,48
1,00	765,93
1,20	747,76
1,50	722,03
3,00	650,38
3,50	676,78
3,70	698,07
3,90	719,69
4,10	751,59
4,50	814,41
4,60	832,54
4,70	848,91
4,80	865,30
4,90	881,69
5,00	898,90

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 94,85 X + 858,84.$$

$$Y = 163,89 X + 78,63.$$

Punto de equivalencia: 3,01 ml.

Gramos hallados: 0,14583.

% = 99,81.

TABLA 19

VALORACIÓN DE CISTEÍNA

Valoración potenciométrica

0,0669 gr. en 50 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1043 N en ácido acético.
 Electrodo: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	359		
1,00	371		
2,00	384		
3,00	399		
3,50	407		
4,00	417		
4,25	424		
4,50	433		
4,75	444		
5,00	463		
5,05	473		
5,10	480		
	 280	
5,15	494		
	 500	
5,20	519	 + 6.000
	 800	
5,25	559	 - 7.200
	 440	
5,30	581		
	 260	
5,35	594		
5,40	601		
5,50	614		
5,75	629		
6,00	639		
6,50	649		
7,00	657		
8,00	664		
9,00	669		
10,00	671		

Punto de equivalencia: 5,227 ml.
 Gramos hallados: 0,0663.
 % = 99,10.

Valoración conductimétrica

0,0593 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	891,45
0,50	867,15
0,75	852,46
1,00	837,79
1,25	824,17
1,50	809,67
1,75	769,01
2,00	782,81
3,00	737,49
4,00	712,43
5,00	734,47
5,50	769,85
6,00	817,44
6,50	875,35
7,00	937,85
7,50	1004,57
8,00	1073,92
8,50	1143,65
9,00	1215,17
9,50	1287,06
9,75	1322,15
10,00	1357,56

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 55,33 X + 893,06.$$

$$Y = 141,53 X - 58,08.$$

Punto de equivalencia: 4,83 ml.
 Gramos hallados: 0,0593.
 % = 100,00.

TABLA 20

VALORACIÓN DE CISTINA

Valoración potenciométrica

0,0631 gr. en 3 ml. de ácido fórmico y 97 ml. de acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1061 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	395		
1,00	401		
2,00	410		
3,00	423		
3,50	431		
4,00	444		
4,25	452		
4,50	465		
4,75	486		
	 210	
4,85	507	 + 1.700
	 380	
4,90	545	 - 1.600
	 220	
5,05	567		
5,15	580		
5,25	587		
5,50	601		
5,75	610		
6,00	615		
6,50	623		
7,00	630		
7,50	632		
8,00	634		
9,00	640		
10,00	645		

Punto de equivalencia: 4,90.

Gramos hallados: 0,6247.

% = 99,00.

Valoración conductimétrica

0,0600 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1169,54
0,25	1151,53
0,50	1132,89
0,75	1118,87
1,00	1100,13
1,25	1083,28
1,50	1066,22
1,75	1050,57
2,00	1034,71
3,00	980,54
4,00	954,65
5,00	987,41
6,00	1096,03
6,50	1170,90
7,00	1255,04
7,50	1344,25
8,00	1436,08
8,50	1530,36
9,00	1625,47
9,50	1723,12
9,75	1772,42
10,00	1918,88

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 68,28 X + 1167,91.$$

$$Y = 190,86 X - 89,99.$$

Punto de equivalencia: 4,87 ml.

Gramos hallados: 0,05941.

% = 99,02.

TABLA 21

VALORACIÓN DE CREATININA

Valoración potenciométrica

0,6346 gr. en 50 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1043 N en ácido acético.
 Electrodo: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	321		
1,00	330		
2,00	340		
3,00	352		
3,50	360		
4,00	369		
4,25	374		
4,50	381		
4,75	389		
5,00	402		
5,10	411		
5,20	421		
5,25	430		
5,30	442		
	 440	
5,35	464	... 1.280 + 16.800
5,40	528 680 - 12.000
5,45	565		
5,50	575		
5,60	589		
5,70	597		
5,90	607		
6,00	611		
6,50	621		
7,00	626		
8,00	631		
9,00	632		
10,00	632		

Punto de equivalencia: 5,379 ml.
 Gramos hallados: 0,06346.
 % = 99,46.

Valoración conductimétrica

0,05535 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	901,37
0,25	887,41
0,50	871,23
0,75	856,96
1,00	841,80
1,25	827,89
1,75	800,27
2,00	785,87
3,00	736,89
4,00	707,52
5,00	729,34
5,50	766,37
6,00	818,37
6,50	879,24
7,00	945,61
7,50	1015,09
8,00	1087,67
8,50	1160,89
9,00	1234,39
9,50	1305,31
9,75	1346,04
10,00	1382,30

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 58,15 X + 900,96.$$

$$Y = 147,13 X - 89,80.$$

Punto de equivalencia: 4,82 ml.
 Gramos hallados: 0,05531.
 % = 99,92.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 22

VALORACIÓN DE FENIL-ALANINA

Valoración potenciométrica

0,10035 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	336		
1,00	352		
2,00	365		
3,00	380		
3,50	389		
4,00	399		
4,25	406		
4,50	413		
4,75	425		
5,00	442		
5,10	455		
5,15	465		
	 300	
5,20	480		
	 400	
5,25	500	 + 8.800
	 840	
5,30	542	 - 8.000
	 440	
5,35	564		
	 220	
5,40	575		
5,45	548		
5,50	590		
5,75	607		
6,00	617		
6,50	628		
7,00	635		
8,00	643		
9,00	647		
10,00	651		

Punto de equivalencia: 5,27 ml.

Gramos hallados: 0,10022.

% = 99,87.

Valoración conductimétrica

0,0772 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	758,42
0,25	745,33
0,50	731,43
0,75	718,24
1,00	705,45
1,25	692,27
1,50	679,93
1,75	667,36
2,00	655,42
3,00	613,65
4,00	595,00
5,00	630,38
5,50	671,63
6,00	723,87
6,50	783,94
7,00	847,04
7,50	912,76
8,00	979,30
8,50	1046,56
9,00	1115,80
9,50	1183,94
9,00	1218,38
10,00	1252,26

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 51,65 X + 757,64.$$

$$Y = 136,13 X - 109,31.$$

Punto de equivalencia: 4,61 ml.

Gramos hallados: 0,0772.

% = 100,00.

TABLA 23

VALORACIÓN DE GLICOCOLA

Valoración potenciométrica

0,0401 gr. en 50 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1061 N en ácido acético.
 Electrodo: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	321		
1,00	333		
2,00	346		
3,00	360		
3,50	370		
4,00	381		
4,25	390		
4,75	424		
4,80	433		
	 240	
4,90	457	 + 5.800
	 820	
5,00	539	 - 5.500
	 270	
5,10	566		
5,20	578		
5,25	583		
5,50	596		
5,75	605		
6,00	611		
6,50	619		
7,00	623		
7,50	628		
8,00	630		
9,00	635		
10,00	637		

Punto de equivalencia: 4,95 ml.
 Gramos hallados: 0,03942.
 % = 98,30.

Valoración conductimétrica

0,0368 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico.
 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1205,46
0,25	1186,14
0,50	1168,49
0,75	1147,89
1,00	1128,34
1,25	1109,24
1,50	1090,56
1,75	1072,61
2,00	1054,84
3,00	993,79
4,00	960,85
5,00	996,31
6,00	1116,53
6,50	1199,26
7,00	1287,98
7,75	1428,76
8,00	1478,66
8,50	1573,96
9,00	1670,54
9,50	1769,56
9,75	1521,60
10,00	1868,43

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 75,83 X + 1205,12.$$

$$Y = 194,91 X - 81,97.$$

Punto de equivalencia: 4,75 ml.
 Gramos hallados: 0,0362.
 % = 98,38.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 24

VALORACIÓN DE GLUTAMINA

Valoración potenciométrica

0,09010 gr. en 50 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.
 Electrodo: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	319		
1,00	329		
2,00	339		
3,00	350		
3,50	354		
4,00	355		
4,25	360		
4,50	368		
4,75	376		
5,00	390		
5,10	398		
5,20	413		
	 260	
5,25	426		
	 360	
5,30	444	 + 26.000
		... 1.660	
5,35	537	 - 17.200
	 800	
5,40	567		
	 320	
5,45	583		
5,50	593		
5,60	602		
5,75	611		
6,00	620		
6,50	631		
7,00	637		
7,50	640		
8,00	644		
9,00	648		
10,00	652		

Punto de equivalencia: 5,33 ml.
 Gramos hallados: 0,08957.
 % = 99,42.

Valoración conductimétrica

0,2480 gr. en 100 ml. de ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico 0,6760 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	739,60
0,10	729,32
0,20	720,33
0,30	710,62
0,40	701,99
0,50	692,64
0,60	683,37
0,70	673,78
2,50	617,35
3,00	703,59
3,50	814,08
4,00	931,42
4,10	959,17
4,20	986,14
4,30	1012,64
4,40	1037,84
4,50	1064,54
4,60	1091,84
4,70	1121,33
4,80	1147,97
4,90	1176,36
5,00	1204,35

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 93,27 X + 739,07.$$

$$Y = 279,83 X - 194,80.$$

Punto de equivalencia: 2,50 ml.
 Gramos hallados: 0,2472.
 % = 99,67.

TABLA 25

VALORACIÓN DE LEUCINA

Valoración potenciométrica

0,0763 gr. en 2 ml. de ácido fórmico y 98 de acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1043 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	355		
1,00	364		
2,00	373		
3,00	385		
3,50	391		
4,00	400		
4,25	406		
4,50	413		
4,75	421		
5,00	433		
5,25	454		
5,30	460		
5,35	469		
	 300	
5,40	480		
	 620	
5,45	515	 + 8.000
		... 1.020	
5,50	566	 - 11.200
	 460	
5,55	589		
	 220	
5,60	600		
5,65	608		
5,75	633		
6,00	633'		
6,50	646		
7,00	655		
7,50	660		
8,00	665		
9,00	670		
10,00	671		

Punto de equivalencia: 5,47 ml.

Gramos hallados: 0,0748.

% = 98,08.

Valoración conductimétrica

0,06562 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu\Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	889,48
0,25	875,75
0,50	861,53
0,75	848,74
1,00	832,98
1,25	819,74
1,50	804,47
1,75	791,65
2,00	778,39
3,00	733,53
4,00	708,02
5,00	729,49
5,50	764,81
6,00	813,45
6,50	871,71
7,00	936,54
7,50	1003,95
8,00	1074,97
8,50	1146,70
9,00	1218,42
9,50	1293,04
10,00	1365,43

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 55,98 X + 889,62.$$

$$Y = 144,76 X - 82,91.$$

Punto de equivalencia: 4,84 ml.

Gramos hallados: 0,06448.

% = 98,30.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 26

VALORACIÓN DE TIROSINA

Valoración potenciométrica

0,1012 gr. en 2 ml. de ácido fórmico y 98 ml. de acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1043 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	356		
1,00	367		
2,00	378		
3,00	391		
3,50	400		
4,00	410		
4,25	415		
4,50	422		
4,75	432		
5,00	447		
5,15	462		
5,20	472		
	 220	
5,25	483		
	 380	
5,30	502	 + 10.000
	 900	
5,35	547	 - 6.800
	 560	
5,40	575		
	 320	
5,45	591		
5,50	601		
5,60	612		
5,70	621		
5,80	627		
6,00	636		
6,50	650		
7,00	657		
8,00	666		
9,00	671		
10,00	675		

Punto de equivalencia: 5,33 ml.

Gramos hallados: 0,10075.

% = 99,55.

Valoración conductimétrica

0,09270 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1015 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	861,29
0,25	848,52
0,50	835,27
0,75	821,19
1,00	807,34
1,25	793,66
1,50	780,61
1,75	767,50
2,00	755,47
3,00	711,19
4,00	716,36
5,00	695,37
5,50	722,66
6,00	764,93
6,50	818,41
7,00	878,54
7,50	943,36
8,00	1009,91
8,50	1080,99
9,00	1150,61
9,50	1222,03
9,75	1258,83
10,00	1294,08

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 53,54 X + 861,41.$$

$$Y = 140,78 X + 114,86.$$

Punto de equivalencia: 5,023 ml.

Gramos hallados: 0,09237.

% = 99,65.

TABLA 27

VALORACIÓN DE VALINA

Valoración potenciométrica

0,0618 gr. en 50 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1061 N. en ácido acético.
 Electrodo: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	326		
1,00	340		
2,00	351		
3,00	367		
3,50	376		
4,00	388		
4,25	397		
4,50	407		
4,75	429		
4,80	436		
	 290	
4,90	465	 + 6.500
	 940	
5,00	559	 - 6.500
	 290	
5,10	588		
5,20	600		
5,25	605		
5,50	618		
5,75	626		
6,00	632		
6,50	640		
7,00	645		
7,50	647		
8,00	650		
9,00	654		
10,00	656		

Punto de equivalencia: 4,95 ml.

Gramos hallados: 0,06152.

% = 99,54.

Valoración conductimétrica

0,0568 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico 0,1015 N. en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1172,66
0,50	1135,84
0,75	1116,87
1,00	1096,50
1,25	1079,22
1,50	1060,90
1,75	1042,16
2,00	1024,22
3,00	961,11
4,00	927,63
5,00	964,40
6,00	1091,30
6,50	1174,27
7,00	1264,80
7,50	1360,03
8,00	1457,22
8,50	1556,79
9,00	1654,92
9,50	1755,17
9,75	1804,76
10,00	1854,25

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 74,41 X + 1172,44.$$

$$Y = 197,96 X - 125,76.$$

Punto de equivalencia: 4,766 ml.

Gramos hallados: 0,05667.

% = 99,77.

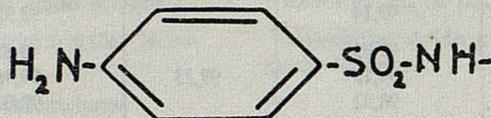
ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 28

Aminoácido	% valor potenciométrico	Media	% valor conductimétrico	Media
Acido γ -aminobutírico...	99,73	99,48	99,37	99,14
	99,58		99,14	
	99,14		98,92	
Acido aspártico	99,65	99,23	99,87	99,44
	99,13		99,46	
	98,92		99,00	
Alanina	98,73	98,53	98,76	98,62
	98,55		98,71	
	98,31		98,40	
Aspartato arginina ...	99,70	99,63	99,81	99,56
	99,62		99,53	
	99,57		99,36	
Cisteína	100,12	99,75	100,17	99,86
	99,93		100,00	
	99,10		99,43	
Cistina	99,47	99,13	99,31	99,06
	99,00		99,02	
	98,92		98,87	
Creatinina	99,88	99,58	99,92	99,60
	99,46		99,60	
	99,41		99,28	
Fenil-alanina	100,16	99,91	100,14	99,98
	99,87		100,00	
	99,82		99,81	
Glicocola	98,50	98,26	98,72	98,35
	98,30		98,38	
	98,00		97,97	
Glutamina	99,42	99,33	99,67	99,40
	99,38		99,41	
	99,20		99,12	
Leucina	99,23	98,75	99,16	98,72
	98,95		98,71	
	98,08		98,30	
Tirosina	99,76	99,52	99,65	99,28
	99,55		99,18	
	99,25		99,02	
Valina	99,67	99,54	99,77	99,65
	99,54		99,47	
	99,42		99,73	

II.— Valoración de sulfamidas

Algunas de las sulfamidas medicinales, según indica la bibliografía, se comportan como bases lo suficientemente fuertes como para dar buenos puntos finales con indicación potenciométrica al disolverlos en ácido acético. Los agrupamientos que proporcionan la basicidad son los amino grupos aromáticos:



los cuales en disolventes protogénicos captan protones.

Sin embargo, los métodos recomendados por la bibliografía de los medios no acuosos no consisten en exaltar la basicidad, sino en exaltar la acidez por medio de disolventes básicos bien protofílicos o apróticos, y valorar con una base (metóxido sódico, etc.).

TOMICZEK (.24) fue el primero que trabajó en la determinación de sulfamidas en ácido acético, pero su método fue posteriormente criticado por otros investigadores, fundamentalmente por C. G. van ARKEL y J. KROONENBERG (.25), P. EKEBLAD (.26) y J. A. GAUTIER y F. PELLERIN (.27), ya que, como nosotros también comprobamos, los saltos de potencial en el punto de equivalencia no son amplios y hay una imprecisión en la localización de los mismos.

Como según nuestra experiencia anterior, las sustancias que en ácido acético se comportan como bases en ácido fórmico se comportan como bases más fuertes, intentamos la valoración conductimétrica de este grupo de sustancias, siguiendo nuestro método.

Efectivamente comprobamos que su basicidad estaba suficientemente exaltada como para dar una curva conductimétrica típica de bases fuertes, pero notamos que la conductividad no se estabilizaba perfectamente y a la hora de calcular los tantos por ciento los resultados obtenidos fueron bajos. Esto nos llevó a pensar que las sulfamidas se descomponen en ácido fórmico y lo demostramos posteriormente en cada caso particular, por lo que este procedimiento no es aconsejable para la valoración de las mismas.

Seguidamente damos los valores de una determinación potenciométrica y una determinación conductimétrica de cada una de las sulfamidas objeto de nuestro trabajo. Al final damos una tabla (38) con los tantos por cien obtenidos gráficamente a partir de su curva, que como puede verse oscilan mucho de una valoración a otra.

TABLA 29

VALORACIÓN DE FTALILSULFACETAMIDA

Valoración potenciométrica

0,21040 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N. en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

Valoración conductimétrica

0,2464 gr. en 100 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,4700 N. en ácido fórmico.

ml.	mV	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
0,00	394		
0,25	464		
0,50	483		
0,75	496		
1,25	523		
1,50	541		
1,75	574		
2,00	609		
2,25	624		
2,50	631		
2,75	636		
3,00	640		
3,25	644		
3,50	646		
3,75	648		
4,00	649		
4,50	652		
5,00	654		
5,50	655		
6,00	657		
7,00	659		
8,00	659		
9,00	659		
10,00	659		

Punto de equivalencia:

No hay salto de potencial.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	392,71
0,10	393,70
0,20	397,80
0,30	405,87
0,50	432,11
2,00	891,88
2,50	1081,58
3,00	1270,40
3,50	1462,86
4,00	1648,81
4,50	1841,60
5,00	2030,38

Punto de equivalencia:

No existen rectas.

TABLA 30

VALORACIÓN DE SULFACETAMIDA

Valoración potenciométrica

0,22555 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,25	445		
0,50	458		
0,75	465		
1,00	471		
1,25	478		
1,50	481		
1,75	486		
2,00	490		
2,25	495		
2,50	498		
2,75	504		
3,00	508		
3,25	512		
3,50	519		
3,75	524		
4,00	530		
4,25	540		
4,50	550		
4,75	565		
4,80	570		
4,85	576		
4,90	581		
	 140	
4,95	588	 400
	 160	
5,00	596	 0
	 160	
5,05	604	 400
	 140	
5,10	611		
5,15	617		
5,20	622		
5,25	626		
5,30	630		
5,403	636		
5,50	642		
5,75	650		
6,00	656		
6,50	663		
7,00	669		
7,50	671		
8,00	674		
9,00	677		
10,00	680		

Valoración conductimétrica

0,11403 gr. en ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1038 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	878,03
0,25	861,80
0,50	846,22
0,75	830,29
1,00	813,65
1,25	798,89
1,50	784,48
1,75	768,75
2,00	754,58
3,00	704,37
4,00	673,84
5,00	690,48
5,50	724,33
6,00	772,71
6,50	831,66
7,00	895,28
7,50	964,10
8,00	1034,90
8,50	1108,17
9,00	1179,23
9,50	1252,22
9,75	1290,31
10,00	1326,38

Punto de equivalencia: 4,81 ml.

Gramos hallados: 0,10695.

% = 93,79.

TABLA 31

VALORACIÓN DE SULFACETAMIDA SÓDICA

Valoración potenciométrica

0,07235 gr. en 50 ml. de ácido acético
glacil.

Valorante: Acido perclórico N en
ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	341		
0,25	348		
0,50	355		
0,75	361		
1,00	367		
1,25	373		
1,50	380		
1,75	387		
2,00	395		
2,25	406		
2,50	420		
2,75	431		
3,00	446		
3,25	457		
3,50	468		
3,75	479		
4,00	488		
4,25	497		
4,50	507		
4,75	531		
4,80	523		
4,85	527		
4,90	531		
4,95	534		
5,00	538		
5,05	544		
5,10	551		
5,15	557		
	 200	
5,20	567	 0
	 200	
5,25	577	 0
	 200	
5,30	587	 0
	 200	
5,35	597	 0
	 200	
5,40	607		
5,45	614		
5,50	620		
5,75	636		
6,00	645		
6,50	656		
7,00	662		
7,50	666		
8,00	670		
9,00	675		
10,00	678		

Punto de equivalencia: Impreciso.

Valoración conductimétrica

0,07235 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1038 N en
ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1014,52
0,25	999,05
0,50	981,82
0,75	966,68
1,00	951,05
1,25	936,08
1,50	920,19
1,75	905,06
2,00	891,31
3,00	838,33
4,00	800,13
5,00	794,42
5,50	814,45
6,00	850,36
6,50	898,51
7,00	958,99
8,00	1091,71
8,50	1163,58
9,00	1234,18
9,50	1306,12
9,75	1344,35
10,00	1380,74

Punto de equivalencia: 5,23 ml.

Gramos hallados: 0,06900.

% = 95,37.

TABLA 32

VALORACIÓN DE SULFADIACINA

Valoración potenciométrica

0,14505 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
0,00	394		
0,25	438		
0,50	450		
0,75	457		
1,00	464		
1,25	468		
1,50	471		
1,75	475		
2,00	480		
2,25	484		
2,50	488		
2,75	492		
3,00	496		
3,25	502		
3,50	506		
3,75	512		
4,00	515		
4,25	518		
4,50	524		
4,75	538		
4,80	540		
4,85	547		
4,90	555 160 800
4,95	 200' 0
5,00	575 200' 400
5,05	584 180	
5,10	591		
5,15	598		
5,20	604		
5,25	608		
5,50	624		
5,75	634		
6,00	639		
6,50	644		
7,00	649		
8,00	654		
9,00	659		
10,00	660		

Punto de equivalencia: Imprecisión.

Valoración conductimétrica

0,06452 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,06452 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	761,20
0,25	752,44
0,50	742,16
0,75	733,64
1,00	724,50
1,25	716,01
1,50	707,71
1,74	700,51
2,00	693,95
3,00	675,96
4,00	680,31
5,00	726,38
5,50	766,45
6,00	819,04
6,50	877,61
7,00	940,87
7,50	1008,43
8,00	1077,38
8,50	1147,74
9,00	1217,85
9,50	1290,25
9,75	1327,13
10,00	1362,32

Punto de equivalencia: 4,60 ml.

Gramos hallados: 0,05974.

% = 92,59.

TABLA 33

VALORACIÓN DE SULFAMERACINA

Valoración potenciométrica

0,15000 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	384		
0,25	423		
0,50	436		
0,75	444		
1,00	450		
1,25	455		
1,50	460		
1,75	465		
2,00	469		
2,25	474		
2,50	479		
2,75	482		
3,00	486		
3,25	490		
3,50	495		
3,75	500		
4,00	505		
4,25	510		
4,50	515		
4,75	522		
4,85	527		
4,95	537		
5,00	545		
	 180	
5,05	554	 2.000
	 280	
5,10	568	 2.400
	 160	
5,15	576	 0
	 160	
5,20	584		
5,25	590		
5,30	596		
5,40	605		
5,50	614		
5,75	624		
6,00	634		
6,50	644		
7,00	649		
7,50	653		
8,00	655		
9,00	662		
10,00	666		

Punto de equivalencia: 5,072 ml. con imprecisión.

Valoración conductimétrica

0,06064 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1038 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	748,85
0,25	735,02
0,50	722,91
0,75	709,74
1,00	697,51
1,25	685,56
1,50	673,94
1,75	662,86
2,00	651,97
3,00	620,12
4,00	621,12
5,00	686,30
5,50	740,54
6,00	802,17
6,50	868,97
7,00	939,58
7,50	1012,57
8,00	1085,29
8,50	1158,75
9,00	1234,15
9,50	1306,48
9,75	1344,97
10,00	1382,19

Punto de equivalencia: 4,26 ml.

Gramos hallados: 0,05842.

% = 96,34.

TABLA 34

VALORACIÓN DE SULFAMETACINA

Valoración potenciométrica

0,07600 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	391		
0,25	436		
0,50	448		
0,75	457		
1,00	466		
1,25	472		
1,50	480		
1,75	487		
2,00	496		
2,25	505		
2,50	514		
2,75	522		
3,00	532		
3,25	541		
3,50	550		
3,75	557		
4,00	566		
4,25	574		
4,50	585		
4,75	599		
4,80	601		
4,85	605		
4,90	607		
4,95	611		
5,00	615		
5,05	618		
5,10	622		
5,15	626		
5,20	629		
5,25	632		
5,30	634		
5,40	638		
5,50	642		
5,75	650		
6,00	655		
6,25	659		
6,50	662		
7,00	666		
7,50	670		
8,00	672		
9,00	675		
10,00	677		

Punto de equivalencia: No hay salto de potencial.

Valoración conductimétrica

0,06835 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1038 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	823,31
0,25	805,50
0,50	791,43
0,75	776,79
1,00	763,73
1,25	750,30
1,50	737,38
1,75	724,19
2,00	711,86
3,00	671,64
4,00	657,09
5,00	700,41
5,50	745,95
6,00	802,48
6,50	865,43
7,00	933,16
7,50	1002,89
8,00	1074,34
8,50	1146,79
9,00	1220,27
9,50	1292,29
9,75	1329,36
10,00	1365,51

Punto de equivalencia: 4,49 ml.

Gramos hallados: 0,06484.

% = 94,87.

TABLA 35

VALORACIÓN DE SULFANILAMIDA

Valoración potenciométrica

0,010445 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	382		
0,25	411		
0,50	420		
0,75	427		
1,00	432		
1,25	437		
1,50	442		
1,75	446		
2,00	448		
2,25	453		
2,50	457		
2,75	461		
3,00	465		
3,25	470		
3,50	473		
3,75	480		
4,00	486		
4,25	493		
4,50	502		
4,75	514		
4,85	512		
4,95	531		
5,00	537		
5,05	542		
5,10	550 160 1.600
5,15	562 240 400
5,20	575 260 400
5,25	589 280 2.000
5,30	598 180	
5,35	606 160	
5,40	612		
5,50	621		
5,75	633		
6,00	640		
6,50	648		
7,00	654		
7,50	657		
8,00	661		
9,00	663		
10,00	667		

Punto de equivalencia: Imprecisión.

Valoración conductimétrica

0,08958 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1038 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	959,30
0,25	942,43
0,50	923,72
0,75	908,18
1,00	889,49
1,25	873,60
1,50	857,88
1,75	842,33
2,00	827,28
3,00	775,96
4,00	744,72
5,00	758,71
5,50	789,23
6,00	835,64
6,50	893,09
7,00	956,55
7,50	1025,24
8,00	1094,13
8,50	1168,60
9,00	1239,95
9,50	1315,73
9,75	1351,10
10,00	1386,94

Punto de equivalencia: 4,81 ml.

Gramos hallados: 0,8596.

% = 95,96.

TABLA 36

VALORACIÓN DE SULFATAZOL

Valoración potenciométrica

0,15120 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	380		
0,25	411		
0,50	421		
0,75	428		
1,00	434		
1,25	440		
1,50	443		
1,75	446		
2,00	451		
2,25	455		
2,50	459		
2,75	464		
3,00	464		
3,25	471		
3,50	476		
4,00	482		
4,25	488		
4,50	496		
4,75	520		
4,85	529		
4,95	539		
5,00	545		
	 120	
5,05	551	 800
	 160	
5,10	559	 400
	 180	
5,15	568	 800
	 140	
5,20	575	 400
	 120	
5,25	581		
5,30	586		
5,40	594		
5,50	601		
5,75	612		
6,00	620		
6,50	631		
7,00	640		
7,50	645		
8,00	650		
9,00	656		
10,00	662		

Punto de equivalencia: 5,116 ml. con imprecisión.

Valoración conductimétrica

0,13870 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1038 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu\Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	959,06
0,25	945,32
0,50	931,62
0,75	919,61
1,00	905,86
1,25	893,83
1,50	877,84
1,75	870,65
2,00	860,41
3,00	828,45
4,00	811,40
5,00	818,76
5,50	826,95
6,00	825,35
6,50	878,72
7,00	911,09
7,50	951,51
8,00	993,15
8,50	1041,18
9,00	1091,12
9,50	1144,33
9,75	1172,80

Punto de equivalencia: 5,10 ml.

Gramos hallados: 0,13514.

% = 97,43.

TABLA 37

VALORACIÓN DE SULFATIAZOL SÓDICO

Valoración potenciométrica

0,09055 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,1150 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	345		
0,25	352		
0,50	358		
0,75	364		
1,00	370		
1,25	375		
1,50	380		
1,75	386		
2,00	392		
2,25	400		
2,50	407		
2,75	413		
3,00	421		
3,25	429		
3,50	436		
3,75	445		
4,00	455		
4,25	462		
4,50	474		
4,75	490		
4,85	499		
4,95	510		
5,00	517		
5,05	525 160 800
5,10	535 200	
5,15	546 220	
5,20	555 180	
5,25	561	 1.200
5,30	569		
5,40	578		
5,50	585		
5,75	596		
6,00	603		
6,50	611		
7,00	617		
7,50	621		
8,00	625		
9,00	631		
10,00	635		

Punto de equivalencia: Imprecisión.

Valoración conductimétrica

0,08090 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0905 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	879,81
0,25	870,66
0,50	861,04
0,75	852,83
1,00	842,86
1,25	833,83
1,50	824,51
1,75	816,34
2,00	806,89
3,00	776,75
4,00	757,33
5,00	755,59
5,50	765,05
6,00	781,35
6,50	805,49
7,00	836,96
7,50	874,69
8,00	918,62
8,50	967,25
9,00	1017,72
9,50	1071,66
9,75	1100,47
10,00	1127,90

Punto de equivalencia: 5,74 ml.

Gramos hallados: 0,07904.

% = 97,70.

TABLA 38

<i>Producto</i>	<i>% Obtenido conductimétricamente</i>
Sulfacetamida	95,85
	93,79
	96,16
Sulfacetamida sódica	95,37
	93,14
Sulfadiacina	92,59
	94,68
Sulfameracina	96,34
	96,00
Sulfametacina	94,87
	91,83
Sulfanilamida	96,39
	95,96
Sulfatiazol	98,77
	97,43
	96,35
Sulfatiazol sódico	99,12
	97,70
	90,86

III. Valoración de alcaloides

La introducción de las valoraciones en medios no acuosos dentro de la química analítica práctica, ha sido de especial importancia en la determinación de alcaloides, los cuales son bases débiles de origen vegetal.

Puesto que estos compuestos nitrogenados son bases débiles en la mayor parte de los casos, pueden determinarse por valoración acidimétrica y este es a menudo el único procedimiento de análisis cuantitativo. Numerosos métodos analíticos han sido desarrollados para las valoraciones de alcaloides en soluciones acuosas, muchos de los cuales han sido aceptados por diversas farmacopeas, pero sin embargo las valoraciones en medios no acuosos conducen a resultados mucho más exactos, de tal forma que en las revisiones periódicas de las citadas farmacopeas estos métodos se están imponiendo con carácter oficial.

PIFER y WOLLIS (28), FELTKAMP (29) y sobre todo RINK y LUX (30) han desarrollado la mayor parte de los trabajos sobre la valoración de alcaloides en ácido acético, tanto visual como potenciométricamente.

En nuestro trabajo hemos realizado un estudio comparativo de la valoración potenciométrica en ácido acético, siguiendo las directrices de los autores anteriormente citados, y conductimétricamente en ácido fórmico. Como puede verse posteriormente en cada valoración, la exactitud de los dos procedimientos es comparable teniendo el método conductimétrico la ventaja de evitar el peligro de acetilación.

Los alcaloides valorados por nosotros son:

Atropina.
Brucina
Efedrina.
Maleato de Ergonovina.
Papaverina.
Quinina.
Sulfato de atropina.
Sulfato de esparteína.

Las valoraciones tanto potenciométricas como conductimétricas se realizaron por triplicado, y los resultados se dan en la tabla final (46).

TABLA 39

VALORACIÓN DE ATROPINA

Valoración potenciométrica

0,15310 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N de ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	315		
1,00	321		
2,00	330		
3,00	340		
3,50	349		
4,00	360		
4,25	367		
4,50	376		
4,75	395		
4,85	407		
4,90	417		
	 360	
4,95	435		
	 600	
5,00	465	... 2.300 + 34.000
5,05	580	... 580 - 34.000
5,10	609		
5,20	630		
5,30	644		
5,40	650		
5,50	655		
5,75	665		
6,00	670		
6,50	677		
7,00	684		
8,00	687		
9,00	690		
10,00	692		

Punto de equivalencia: 5,024 ml.

Gramos hallados: 0,144766.

% = 94,55.

Valoración conductimétrica

0,15495 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0925 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	917,54
0,25	903,60
0,50	889,09
0,75	879,80
1,00	876,80
1,25	862,56
1,50	839,26
1,75	827,37
2,00	814,84
3,00	767,75
4,00	732,56
5,00	719,00
5,50	728,23
6,00	749,73
6,50	782,75
7,00	827,22
7,50	877,95
8,00	933,10
8,50	989,58
9,00	1047,36
9,50	1108,00
10,00	1172,74

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 50,89 X + 915,74.$$

$$Y = 117,51 X + 6,76.$$

Punto de equivalencia: 5,478.

Gramos hallados: 0,14662.

% = 94,62.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 40

VALORACIÓN DE BRUCINA

Valoración potenciométrica

0,2290 gr. en 50 ml. de AcH perclórico en AcH 0,1043 N.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	340		
1,00	346		
2,00	354		
3,00	355		
3,50	372		
4,00	384		
4,25	390		
4,50	402		
4,75	418		
4,80	422		
4,85	430		
4,90	436		
	 280	
4,95	450		
	 600	
5,00	480	 + 28.000
		... 2.000	
5,05	580	 - 28.000
	 600	
5,10	610		
	 200	
5,15	620		
5,20	630		
5,25	635		
5,50	650		
5,75	655		
6,00	660		
6,50	666		
7,00	670		
7,50	672		
8,00	674		
9,00	675		
10,00	677		

Punto de equivalencia: 5,025 ml.

Gramos hallados: 0,22563.

% = 98,50.

Valoración conductimétrica

0,22070 gr. en 50 ml. de ácido fórmico. Perclórico en fórmico 0,0925 N.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	784,22
0,25	771,07
0,50	758,20
0,75	745,68
1,00	732,78
1,25	720,50
1,50	707,47
1,75	695,56
2,00	683,28
3,00	637,12
4,00	602,52
5,00	592,17
5,50	602,01
6,00	625,08
6,50	658,92
7,00	699,73
7,50	749,75
8,00	802,04
8,50	857,30
9,00	914,01
9,50	972,80
9,75	1002,19
10,00	1031,28

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 50,45 X + 783,65.$$

$$Y = 114,92 X + 118,74.$$

Punto de equivalencia: 5,45 ml.

Gramos hallados: 0,21727.

% = 98,44.

TABLA 41

VALORACIÓN DE EFEDRINA

Valoración potenciométrica

0,08505 gr. en 50 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1008 en ácido acético.
 Electrodo: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
0,00	315		
1,00	320		
2,00	327		
3,00	340		
3,50	349		
4,00	360		
4,25	370		
4,50	381		
4,75	402		
	 360	
4,80	420		
	 400	
		... 1.940	
4,85	440	 + 30.800
4,90	537	 - 23.600
	 760	
4,95	575		
	 280	
5,00	589		
5,05	599		
5,10	605		
5,15	610		
5,25	619		
5,50	630		
5,75	639		
6,00	645		
6,50	650		
7,00	657		
8,00	665		
9,00	669		
10,00	670		

Punto de equivalencia: 4,87 ml.
 Gramos hallados: 0,08096.
 % = 95,20.

Valoración conductimétrica

0,08550 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico 0,0925 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	846,34
0,25	834,59
0,50	822,81
0,75	810,74
1,00	798,34
1,25	786,59
1,50	774,17
1,75	762,52
2,00	750,59
3,00	705,53
4,00	673,52
5,00	670,89
5,50	688,78
6,00	721,45
6,50	765,23
7,00	817,83
7,50	874,49
8,00	936,41
8,50	998,71
9,00	1061,45
9,50	1126,64
9,75	1159,54
10,00	1192,21

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 48,05 X + 846,56.$$

$$Y = 128,01 X - 88,99.$$

Punto de equivalencia: 5,31 ml.
 Gramos hallados: 0,8120.
 % = 94,98.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 42

VALORACIÓN DE MALEATO DE ERGONOVINA

Valoración potenciométrica

0,07515 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	340		
1,00	360		
1,50	395		
1,60	415		
	 500	
1,65	440	 + 47.200
		... 2.860	
1,70	583	 - 42.400
	 740	
1,75	620		
	 300	
1,80	635		
1,90	650		
2,00	658		
2,20	669		
2,40	675		
2,75	680		
3,00	685		
3,50	688		
4,00	690		
5,00	695		

Punto de equivalencia: 1,67 ml.

Gramos hallados: 0,07341.

% = 97,69.

Valoración conductimétrica

0,22925 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0925 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	771,72
0,25	764,00
0,50	752,87
0,75	741,15
1,00	731,34
1,25	718,16
1,50	707,86
1,75	695,10
2,00	685,04
3,00	642,89
4,00	613,11
5,00	619,08
5,50	622,12
6,00	648,11
6,50	683,98
7,00	727,66
7,50	776,36
8,00	832,06
8,50	887,91
9,00	945,77
9,50	1004,95
9,75	1035,10
10,00	1065,60

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 44,42 X + 774,12.$$

$$Y = 116,87 X + 104,55.$$

Punto de equivalencia: 5,44 ml.

Gramos hallados: 0,22149.

% = 97,80.

TABLA 43

VALORACIÓN DE PAPAVERINA

Valoración potenciométrica

0,20000 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	320		
1,00	325		
2,00	330		
3,00	335		
4,00	345		
4,50	350		
5,00	360		
5,25	365		
5,50	372		
5,75	381		
5,75	381		
6,00	397		
6,10	405		
6,20	426		
	 340	
6,25	443		
	 640	
6,30	475	 + 27.000
		... 2.000	
6,35	575	 - 27.000
	 640	
6,40	607		
	 100	
6,45	612		
6,50	616		
6,60	625		
6,75	635		
7,00	645		
7,50	655		
8,00	660		
9,00	667		
10,00	674		

Punto de equivalencia: 6,325 ml.

Gramos hallados: 0,19963.

% = 99,81.

Valoración conductimétrica

0,1937 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0925 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	962,40
0,25	947,51
0,50	932,93
0,75	920,30
1,00	907,18
1,25	894,21
1,50	882,81
1,75	869,50
2,00	856,12
3,00	803,32
4,00	756,87
5,00	724,36
5,50	718,18
6,00	722,72
6,50	740,50
7,00	772,69
7,50	815,58
8,00	866,61
8,50	923,50
9,00	938,29
9,50	1046,03
9,75	1078,75
10,00	1112,16

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 52,36 X + 960,47.$$

$$Y = 122,80 X - 118,89.$$

Punto de equivalencia: 6,16 ml.

Gramos hallados: 0,19344.

% = 99,85.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 44

VALORACIÓN DE QUININA

Valoración potenciométrica

0,0840 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,096 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	340		
1,00	350		
2,00	360		
3,00	370		
3,50	380		
4,00	390		
4,25	398		
4,50	406		
4,75	420		
5,00	441		
5,05	450		
	 200	
5,10	460		
	 400	
5,15	480	 + 32.000
		... 2.000	
5,20	580	 - 24.000
	 800	
5,25	620		
	 300	
5,30	635		
5,35	645		
5,40	650		
5,50	660		
5,75	672		
6,00	680		
6,50	686		
7,00	670		
8,00	695		
9,00	700		
10,00	700		

Punto de equivalencia: 5,17 ml.

Gramos hallados: 0,08365.

% = 99,58.

Valoración conductimétrica

0,09465 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0925 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1056,08
0,25	1042,08
0,50	1027,92
0,75	1011,65
1,00	997,25
1,25	983,94
1,50	971,64
1,75	958,41
2,00	945,06
3,00	892,39
4,00	846,72
5,00	811,14
5,50	798,97
6,00	796,20
6,50	804,89
7,00	824,65
7,50	855,14
8,00	895,70
8,50	941,56
9,00	992,23
9,50	1045,79
9,75	1075,73
10,00	1104,99

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 57,18 X + 1055,82.$$

$$Y = 109,48 X - 8,66.$$

Punto de equivalencia: 6,28 ml.

Gramos hallados: 0,09422.

% = 99,54.

TABLA 45

VALORACIÓN DE SULFATO DE ESPARTEÍNA

Valoración potenciométrica

0,01980 gr. en 50 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1008 en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	340		
1,00	356		
2,00	378		
3,00	404		
3,50	419		
3,75	428		
4,00	440		
4,20	453		
4,30	460		
4,40	469		
4,50	485		
	 240	
4,60	509	 + 1.400
	 380	
4,70	547	 - 2.000
	 180	
4,80	565		
4,90	577		
5,00	585		
5,25	599		
5,50	606		
5,75	613		
6,00	618		
6,50	625		
7,00	631		
7,50	636		
8,00	640		
9,00	646		
10,00	651		

Punto de equivalencia: 4,64 ml.

Gramos hallados: 0,19769.

% = 99,84.

Valoración conductimétrica

0,2074 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0925 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1108,60
0,25	1100,08
0,5	1091,89
0,75	1082,70
1,00	1074,19
1,25	1066,00
1,50	1055,48
2,00	1040,20
3,00	1008,74
4,00	993,20
5,00	1005,79
5,50	1027,33
6,00	1058,51
6,50	1098,63
7,00	1143,92
7,50	1194,62
8,00	1248,57
8,50	1304,66
9,00	1360,89
9,50	1420,14
9,75	1450,25
10,00	1481,73

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 34,67 X + 1108,77.$$

$$Y = 116,31 X + 316,33.$$

Punto de equivalencia: 5,24 ml.

Gramos hallados: 0,2074.

% = 100,00.

TABLA 46

Alcaloide	Valoración potenciométrica		Valoración conductimétrica	
Atropina	94,20	94,44	94,32	94,64
	94,58		94,62	
	94,55		94,98	
Brucina	98,68	98,49	98,59	98,46
	98,50		98,44	
	98,29		98,36	
Efedrina	95,81	95,33	98,20	94,91
	95,20		94,98	
	95,00		95,15	
Maleato de Ergonovina.	98,38	97,75	98,20	97,83
	97,69		97,80	
	97,19		97,50	
Papaverina	100,15	99,82	99,99	99,85
	99,81		99,85	
	99,49		99,72	
Quinina	99,27	97,29	99,49	99,62
	99,58		99,54	
	99,80		99,83	
Sulfato de Atropina ...	97,17		97,18	97,31
	97,15		97,36	
	97,63		97,41	
Sulfato de esparteína ...	99,97	99,87	100,06	100,02
	99,84		100,00	
	99,81		100,00	

IV. Valoración de sales

Las sales inorgánicas, si son solubles en disolventes no acuosos, muestran reacción ácida, básica o neutra, dependiendo de los aniones y cationes de las sales en cuestión y del carácter del disolvente. Exactamente igual ocurre con las sales de ácidos orgánicos muchas de las cuales son solubles en ácido acético y un gran número de ellas están disociadas en sus iones constituyentes en este disolvente. Como todos los aniones aceptan fácilmente protones bajo estas condiciones, las sales de las que ellos son derivados pueden ser valoradas como bases con ácido perclórico en ácido acético. Una determinación de este tipo se usa normalmente para la estandarización del ácido perclórico en ácido acético: contra el ftalato ácido de potasio.

Nosotros nos ocuparemos únicamente de disolventes protogénicos.

En la bibliografía aparecen numerosos trabajos sobre la determinación de estas sustancias, pero la mayor parte se refieren a modificaciones del método general con objeto de eliminar el gran número de limitaciones que presentan las valoraciones con ácido perclórico, entre las que destacan el que muchas sales que deberían comportarse como bases en ácido acético son insolubles en este disolvente y muchas forman precipitados gelatinosos.

MARCUNAS y RUDDIK (31) dan una precisión del método general del 0,2 % para un gran

número de sales de ácidos orgánicos, RICHARDSON (32) propone el medio no acuoso como método oficial para la Farmacopea Británica en la determinación de citrato sódico y tartrato sodo-potásico. C. W. PIFER y E. G. WOLLISH (33) proponen el disolver la sal en una pequeña cantidad de agua (1,5 ml.) cuando es poco soluble, agregar ácido acético y valorar con ácido perclórico en dioxano.

Todos estos inconvenientes se eliminan cuando se utiliza como disolvente el ácido fórmico, ya que ni se producen precipitados ni hay inconvenientes de disociación.

Nosotros hemos realizado determinaciones conductimétricas con ácido fórmico como disolvente y ácido perclórico en ácido fórmico como valorante, de una serie de sales inorgánicas y de sales de ácidos orgánicos de interés farmacológico. Paralelamente realizamos las determinaciones potenciométricas de estas mismas sustancias en ácido acético con objeto de comparar su exactitud con la del nuevo método.

Los resultados de las determinaciones se dan en la tabla final (63) y particularmente con objeto de apreciar la forma de las curvas.

Substancia	Concentración (M)	Conductancia (ohm ⁻¹ cm ²)	Potencial (V)
Cloruro de sodio	0.01	100	0.10
	0.02	200	0.20
	0.05	500	0.50
	0.10	1000	1.00
Sulfato de sodio	0.01	150	0.15
	0.02	300	0.30
	0.05	750	0.75
	0.10	1500	1.50
Nitrato de sodio	0.01	120	0.12
	0.02	240	0.24
	0.05	600	0.60
	0.10	1200	1.20
Acetato de sodio	0.01	80	0.08
	0.02	160	0.16
	0.05	400	0.40
	0.10	800	0.80

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 47

VALORACIÓN DE FOSFATO BISÓDICO

Valoración potenciométrica

0,06785 gr. en ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1010 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	355		
1,00	375		
2,00	388		
3,00	405		
3,50	415		
4,00	430		
4,25	445		
4,50	450		
4,75	465		
4,90	485		
	 260	
4,95	498		
	 340	
5,00	515	 + 13.200
		... 1.000	
5,05	565	 - 11.200
	 420	
5,10	586		
	 280	
5,15	600		
5,30	620		
5,50	635		
5,75	645		
6,00	650		
6,50	657		
7,00	665		
8,00	670		
9,00	675		
10,00	679		

Punto de equivalencia: 5,02 ml.

Gramos hallados: 0,06797.

% = 100,18.

Valoración conductimétrica.

0,07210 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0990 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	993,97
0,25	982,98
0,50	971,80
0,80	959,33
1,00	948,77
1,25	937,79
1,50	927,09
2,00	904,78
3,00	867,14
5,00	839,71
4,00	841,02
5,50	882,81
6,00	876,40
6,50	909,41
6,50	909,41
7,00	951,19
7,50	999,92
8,00	1053,12
8,50	1109,96
9,00	1166,04
9,50	1227,13
10,00	1288,48

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 44,83 X + 994,19.$$

$$Y = 117,57 X + 110,74.$$

Punto de equivalencia: 5,43 ml.

Gramos hallados: 0,07206.

% = 99,94.

TABLA 48

VALORACIÓN DE NITRITO SÓDICO

Valoración potenciométrica

0,03445 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	394		
1,00	410		
2,00	429		
3,00	450		
3,50	464		
4,00	476		
4,25	486		
4,50	499		
4,75	518		
4,90	539		
	 340	
4,95	556		
	 360	
5,00	574	 + 2.800
	 500	
5,05	599	 - 4.800
	 260	
5,10	612		
	 140	
5,15	619		
5,25	632		
5,35	639		
5,50	645		
5,75	654		
6,00	659		
6,50	666		
7,00	672		
8,00	676		
9,00	679		
10,00	679		

Punto de equivalencia: 5,018 ml.

Gramos hallados: 0,03448.

% = 100,08.

Valoración conductimétrica

0,03905 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,0990 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1093,30
0,25	1081,83
0,50	1067,70
0,75	1052,56
1,00	1040,81
1,25	1028,10
1,50	1015,68
2,00	991,65
3,00	946,48
4,00	911,34
4,50	900,80
5,00	896,96
5,50	902,43
6,00	918,51
6,50	946,08
7,00	981,90
7,50	1026,63
8,00	1077,57
8,50	1133,64
9,00	1191,38
9,50	1251,21
10,00	1316,49

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 52,45 X + 1093,62.$$

$$Y = 121,67 X + 97,680.$$

Punto de equivalencia: 5,71 ml.

Gramos hallados: 0,0390.

% = 99,90.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

VALORACIÓN DE TETRABORATO SÓDICO

TABLA 49

Valoración potenciométrica

0,08820 gr. en ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1010 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	351		
1,00	366		
2,00	381		
3,00	396		
3,50	406		
4,00	426		
4,20	439		
4,40	456		
4,45	464		
	 380	
4,55	502	 + 2.600
	 640	
4,65	566	 - 4.400
	 200	
4,75	586		
4,80	592		
5,00	606		
5,25	616		
5,50	632		
6,00	631		
6,50	636		
7,00	641		
8,00	650		
9,00	653		
10,00	657		

Punto de equivalencia: 4,587 ml.

Gramos hallados: 0,08834.

% = 100,16.

Valoración conductimétrica

0,08135 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Perclórico en ácido fórmico 0,1139 N.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	784,52
0,25	775,94
0,50	767,39
0,75	759,58
1,00	752,17
1,25	746,22
1,50	741,07
2,00	734,33
3,00	744,02
4,00	800,02
4,50	848,34
5,00	906,78
5,50	969,58
6,00	1039,86
6,50	1113,23
7,00	1187,56
7,50	1264,43
8,00	1344,28
8,50	1422,69
9,00	1501,90
9,50	1582,42
10,00	1664,34

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 30,93 X + 183,63.$$

$$Y = 159,61 X + 66,75.$$

Punto de equivalencia: 3,76 ml.

Gramos hallados: 0,08162.

% = 100,40.

TABLA 50

VALORACIÓN DE BENZOATO SÓDICO

Valoración potenciométrica

0,0725 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	346		
1,00	362		
2,00	376		
3,00	389		
3,50	398		
4,00	411		
4,25	417		
4,50	427		
4,75	441		
4,85	451		
4,90	457		
	 180	
	 200	
4,95	466		
5,00	476		
	 300	
5,05	491	... 1.320 + 20.400
5,10	557 780 - 10.800
5,15	596 380	
5,20	615		
5,30	631		
5,50	646		
5,75	658		
6,00	666		
6,50	675		
7,00	680		
8,00	686		
9,00	691		
10,00	693		

Punto de equivalencia: 5,082 ml.

Gramos hallados: 0,07292.

% = 100,57.

Valoración conductimétrica

0,6954 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,09597 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	835,20
0,25	823,21
0,50	811,83
0,75	801,18
1,00	790,04
1,25	779,88
1,50	769,82
1,75	759,05
2,00	749,19
3,00	711,20
4,00	690,21
5,00	705,96
5,50	734,16
6,00	776,49
6,50	824,33
7,00	879,66
7,50	940,12
8,00	1001,49
8,50	1065,24
9,00	1130,09
9,50	1194,48
9,75	1228,34
10,00	1260,62

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 43,51 X + 834,22.$$

$$Y = 129,67 X - 36,56.$$

Punto de equivalencia: 5,028 ml.

Gramos hallados: 0,069538.

% = 100,00.

TABLA 51

VALORACIÓN DE CICLAMATO CÁLCICO

Valoración potenciométrica

0,1000 gr. en 75 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
0,00	375		
1,00	420		
2,00	447		
2,50	460		
3,00	475		
3,50	490		
4,00	510		
4,25	525		
4,35	535		
4,45	544		
4,50	550		
	 200	
4,55	560		
	 300	
4,60	575		
	 300	
4,65	590	 + 2.000
	 400	
4,70	610	 - 4.000
	 200	
4,75	620	 200
4,80	630		
4,90	640		
5,00	647		
5,25	660		
5,50	667		
5,75	672		
6,00	675		
6,50	680		
7,00	685		
8,00	690		
9,00	695		
10,00	695		

Punto de equivalencia: 4,666 ml.

Gramos hallados: 0,09213.

% = 92,13.

Valoración conductimétrica

0,10240 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,09597 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	791,50
0,25	780,75
0,50	770,83
0,75	760,94
1,00	750,95
1,25	741,89
1,50	732,53
1,75	723,46
2,00	715,52
3,00	684,50
4,00	669,69
5,00	690,40
5,50	719,70
6,00	759,87
6,50	808,13
7,00	863,89
7,50	922,00
8,00	982,65
8,50	1045,79
9,00	1107,90
9,50	1172,38
9,75	1206,53
10,00	1236,51

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 39,21 X + 790,75.$$

$$Y = 127,35 X - 36,81.$$

Punto de equivalencia: 4,96 ml.

Gramos hallados: 0,09437

% = 92,15.

TABLA 52

VALORACIÓN DE CICLAMATO SÓDICO

Valoración potenciométrica

0,1004 gr. en 75 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	352		
1,00	366		
2,00	379		
3,00	394		
3,50	403		
4,00	415		
4,25	422		
4,50	433		
4,75	450		
4,90	469		
	 240	
4,95	481		
	 420	
5,00	502	... 1.100 + 13.620
	 660 - 8.800
5,05	557		
	 520	
5,10	590		
5,15	616		
5,20	625		
5,25	633		
5,50	653		
5,75	663		
6,00	669		
6,50	677		
7,00	681		
8,00	686		
9,00	688		
10,00	688		

Punto de equivalencia: 5,03 ml.

Gramos haqados: 0,1007.

% = 100,29.

Valoración conductimétrica

0,10706 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,09597 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	972,94
0,25	960,16
0,50	947,93
0,75	935,62
1,00	923,83
1,25	911,12
1,50	899,55
1,75	886,40
2,00	875,16
3,00	830,28
4,00	794,52
5,00	781,83
5,50	792,31
6,00	817,71
6,50	854,67
7,00	903,14
7,50	958,55
8,00	1018,41
8,50	1081,54
9,00	1145,78
9,50	1211,06
9,75	1243,72
10,00	1277,64

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 48,90 X + 972,55.$$

$$Y = 129,51 X - 18,84.$$

Punto de equivalencia: 5,55 ml.

Gramos hallados: 0,10706.

% = 100,01.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 53

VALORACIÓN DE CITRATO AMÓNICO

Valoración potenciométrica

0,05020 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1010 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	330		
1,00	340		
2,00	350		
3,00	365		
3,50	380		
4,00	395		
4,25	405		
4,40	420		
4,45	425		
	 180	
4,50	434		
	 320	
4,55	450	 + 33.000
		... 2.000	
4,60	550	 - 26.000
	 700	
4,65	585		
	 340	
4,70	602		
4,80	615		
4,90	625		
5,00	630		
5,25	640		
5,50	645		
5,75	648		
6,00	650		
6,50	655		
7,00	658		
8,00	660		
9,00	662		
10,00	662		

Punto de equivalencia: 4.578 ml.

Gramos hallados: 0,051797.

% = 103,18.

Valoración conductimétrica

0,05300 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1139 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1020,24
0,25	1004,21
0,50	988,13
0,75	973,16
1,00	956,29
1,25	941,79
1,50	926,71
2,00	900,25
3,00	860,31
4,00	864,99
4,50	891,70
5,00	938,01
5,50	994,84
6,00	1063,86
6,50	1133,48
7,00	1207,46
7,50	1282,10
8,00	1361,80
8,50	1440,15
9,00	1520,50
9,50	1600,57
10,00	1682,42

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 62,46 X + 1019,78.$$

$$Y = 159,90 X + 82,12.$$

Punto de equivalencia: 4,21 ml.

Gramos hallados: 0,05430.

% = 102,46.

TABLA 54

VALORACIÓN DE GLICEROFOSFATO SÓDICO

Valoración potenciométrica

0,08005 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico.
0,0996 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	356		
1,00	371		
2,00	390		
3,00	401		
3,50	412		
4,00	426		
4,25	436		
4,50	446		
4,75	459		
4,85	466		
4,95	475		
5,00	480		
5,05	486		
5,10	491		
5,15	501		
	 280	
5,20	515		
	 400	
5,25	535	 + 6.800
	 740	
		 - 10.800
	 200	
5,35	591		
5,40	601		
5,50	616		
5,75	631		
6,00	641		
6,50	651		
7,00	656		
8,00	661		
9,00	664		
10,00	665		

Punto de equivalencia: 5,27 ml.

Gramos hallados: 0,08272.

% = 103,33.

Valoración conductimétrica

0,08370 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,09597 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	935,15
0,25	924,06
0,50	914,06
1,75	903,58
1,00	893,68
1,25	884,11
1,50	873,69
1,75	864,59
2,00	854,25
3,00	817,80
4,00	789,69
5,00	779,02
5,50	785,88
6,00	803,77
6,50	834,00
7,00	873,59
7,50	921,54
8,00	973,40
9,50	1030,40
9,00	1088,31
9,50	1148,71
9,75	1178,87

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 40,66 X + 934,54.$$

$$Y = 118,25 X + 25,83.$$

Punto de equivalencia: 5,72 ml.

Gramos hallados: 0,0865 .

% = 103,34.

TABLA 55

VALORACIÓN DE GLUCOHEPTONATO CÁLCICO

Valoración potenciométrica

0,1205 gr. en 50 ml. de ácido acético glacial.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	360		
1,00	399		
2,00	422		
3,00	445		
3,50	458		
4,00	475		
4,25	486		
4,50	504		
4,60	515		
4,65	520		
4,70	530		
4,75	540		
	 240	
4,80	552	 + 2.400
	 360	
4,85	570	 - 4.000
	 160	
4,90	578		
	 140	
4,95	585		
5,00	591		
5,10	600		
5,20	606		
5,25	609		
5,50	619		
5,75	625		
6,00	629		
6,50	644		
7,00	638		
8,00	644		
9,00	645		
10,00	650		

Punto de equivalencia: 4,82 ml.

Gramos hallados: 0,1176.

% = 97,59.

Valoración conductimétrica

0,12645 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,09597 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	765,82
0,25	757,54
0,50	749,92
0,75	743,59
1,00	735,13
1,25	727,00
1,50	719,23
1,75	711,52
2,00	704,04
3,00	676,46
4,00	660,71
5,00	673,71
5,50	697,05
6,00	732,03
6,50	777,10
7,00	828,71
7,50	883,59
8,00	943,78
8,50	1003,88
9,00	1066,21
9,50	1127,88
9,75	1159,15
10,00	1190,88

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 30,80 X + 765,70.$$

$$Y = 123,61 X - 46,04.$$

Punto de equivalencia: 5,25 ml.

Gramos hallados: 0,12352.

% = 97,66.

TABLA 56

VALORACIÓN DE OXALATO AMÓNICO

Valoración potenciométrica

0,03200 gr. en 100 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1010 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	340		
1,00	350		
2,00	365		
3,00	385		
3,50	395		
4,00	415		
4,20	430		
4,25	435		
4,30	458		
	 500	
4,35	483		
	 740	
4,40	520	 + 13.200
		... 1.400	
4,45	590	 - 24.000
	 200	
4,50	600		
4,70	620		
5,00	635		
5,50	645		
6,00	650		
6,50	655		
7,00	658		
8,00	660		
9,00	665		
10,00	665		

Punto de equivalencia: 4,417 ml.

Gramos hallados: 0,03169.

% = 99,05.

Valoración conductimétrica

0,03390 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1139 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	997,38
0,25	982,08
0,50	967,60
0,75	952,63
1,00	939,97
1,25	925,42
1,50	913,02
1,75	901,87
2,00	891,26
3,00	864,52
4,00	881,61
4,50	912,10
5,00	957,29
5,50	1012,74
6,00	1074,43
6,50	1141,20
7,00	1212,23
7,50	1284,83
8,00	1358,63
8,50	1437,18
9,00	1511,67
9,50	1588,86
10,00	1667,92

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 56,28 X + 996,23.$$

$$Y = 153,17 X + 143,53.$$

Punto de equivalencia: 4,11 ml.

Gramos hallados: 0,03326.

% = 98,11.

TABLA 57

VALORACIÓN DE OXALATO POTÁSICO

Valoración potenciométrica

0,04920 gr. en 100 ml de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1010 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	352		
1,00	352		
2,00	360		
3,00	362		
3,50	370		
4,00	375		
4,50	387		
4,75	404		
4,85	412		
4,90	420		
	 400	
4,95	440		
	 640	
5,00	472	 + 25.200
		... 1.900	
5,05	567	 - 25.200
	 640	
5,10	601		
	 240	
5,15	613		
5,20	622		
5,25	627		
5,50	640		
5,75	647		
6,00	650		
6,50	657		
7,00	660		
8,00	664		
9,00	666		
10,00	670		

Punto de equivalencia: 5,025 ml.

Gramos hallados: 0,04675.

% = 95,02.

Valoración conductimétrica

0,04495 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1139 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	982,47
0,25	965,54
0,50	949,48
0,75	936,68
1,00	922,14
1,25	909,43
1,50	896,79
1,75	984,95
2,00	874,48
3,00	849,40
4,00	867,68
4,50	897,94
5,00	941,83
5,50	996,68
6,00	1058,26
6,50	1125,15
7,00	1195,46
7,50	1267,96
8,00	1343,34
8,50	1419,58
9,00	1495,88
9,50	1574,64
10,00	1653,26

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 58,08 X + 980,59.$$

$$Y = 154,09 X + 110,76.$$

Punto de equivalencia: 4,09 ml.

Gramos hallados: 0,04299.

% = 95,45.

TABLA 58

VALORACIÓN DE OXALATO SÓDICO

Valoración potencimétrica

0,03076 gr. en 100 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1010 en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	350		
1,00	365		
2,00	380		
3,00	400		
3,50	413		
3,75	420		
4,00	433		
4,10	440		
4,20	446		
4,30	460		
4,35	465		
	 100	
4,55	530		
	 280	
4,45	484	 + 6.800
	 620	
4,50	515	 - 6.400
	 300	
4,40	470		
	 200	
4,60	540		
4,70	555		
4,80	565		
5,00	575		
5,25	585		
5,50	590		
6,00	600		
7,00	608		
8,00	611		
9,00	620		
10,00	620		

Punto de equivalencia: 4,475 ml.

Gramos hallados: 0,03022.

% = 98,24.

Valoración conductimétrica

0,03047 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1139 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	851,45
0,25	836,18
0,50	822,11
0,75	809,71
1,00	796,38
1,25	786,89
1,50	773,35
1,75	761,00
2,00	754,35
3,00	735,01
4,00	763,66
4,50	800,13
5,00	849,28
5,50	908,27
6,00	973,00
6,50	1039,71
7,00	1110,04
7,50	1181,42
8,00	1256,51
8,50	1331,19
9,00	1406,38
9,50	1481,53
10,00	1557,15

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 53,09 X + 849,97.$$

$$Y = 150,22 X + 54,57.$$

Punto de equivalencia: 3,91 ml.

Gramos hallados: 0,02981.

% = 97,85.

ESTUDIO DEL ÁCIDO FORMÍCO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 59

VALORACIÓN DE SORBATO POTÁSICO

Valoración potenciométrica

0,0750 gr. en 50 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,0996 N en ácido acético.

Electrones: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	335		
1,00	343		
2,00	345		
3,00	349		
3,50	354		
4,00	360		
4,25	365		
4,50	370		
4,80	385		
4,90	392		
4,95	399		
5,00	407		
	 360	
5,05	425	... 1.060	
5,10	478	... 2.900 + 36.000
5,15	623 280 - 52.000
5,20	637		
5,25	644		
5,50	662		
5,75	670		
6,00	676		
6,50	681		
7,00	685		
8,00	690		
9,00	694		
10,00	696		

Punto de equivalencia: 5,12 ml.

Gramos hallados: 0,07661.

% = 102,14.

Valoración conductimétrica

0,07540 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,09597 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu\Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	929,15
0,25	915,98
0,50	903,58
0,75	892,48
1,00	881,41
1,25	869,63
1,50	858,01
1,75	846,29
2,00	835,31
3,00	803,69
4,00	771,83
5,00	771,54
5,50	791,50
6,00	826,05
6,50	872,77
7,00	927,81
7,50	986,94
8,00	1051,14
8,50	1112,03
9,00	1178,11
9,50	1244,12
9,75	1280,20
10,00	1312,20

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 46,89 X + 928,06.$$

$$Y = 131,37 X + 25,31.$$

Punto de equivalencia: 5,35 ml.

Gramos hallados: 0,077085.

% = 102,21.

TABLA 60

VALORACIÓN DE TARTRATO AMÓNICO

Valoración potenciométrica

0,05070 gr. en 100 ml. de ácido acético.
 Valorante: Acido perclórico 0,1010 N en ácido acético.
 Electrodo: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	335		
1,00	345		
2,00	353		
3,00	365		
3,50	370		
4,00	380		
4,50	395		
4,75	405		
5,00	425		
5,10	440		
	 200	
5,15	450		
	 200	
5,20	461	 + 3.200
	 380	
5,25	480	 - 3.600
	 200	
5,30	490		
	 180	
5,35	499		
5,50	517		
5,70	535		
6,00	545		
6,50	553		
7,00	560		
8,00	570		
9,00	573		
10,00	575		

Punto de equivalencia: 5,223 ml.
 Gramos hallados: 0,044806.
 % = 94,79.

Valoración conductimétrica

0,04500 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.
 Valorante: Acido perclórico 0,1139 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1038,00
0,25	1019,91
0,50	1003,65
0,75	987,32
1,00	972,79
1,25	959,65
1,50	945,02
2,00	919,55
3,00	885,36
4,00	895,94
4,50	926,40
5,00	971,85
5,50	1027,43
6,00	1091,36
6,50	1162,77
7,00	1233,45
7,50	1309,80
8,00	1387,09
8,50	1465,48
9,00	1546,03
9,50	1626,70
10,00	1705,10

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 61,47 X + 1035,58.$$

$$Y = 158,62 X + 118,76.$$

Punto de equivalencia: 4,16 ml.
 Gramos hallados: 0,04362.
 % = 94,71.

ESTUDIO DEL ACIDO FORMICO EN LAS VALORACIONES EN MEDIOS NO ACUOSOS

TABLA 61

VALORACIÓN DE TARTRATO POTÁSICO

Valoración potenciométrica

0,0592 gr. en 100 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,0930 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	360		
1,00	365		
2,00	375		
3,00	382		
3,50	388		
4,00	395		
4,50	405		
4,75	415		
5,00	430		
5,05	440		
	 200	
5,10	450		
	 500	
5,15	475	 + 22.000
		... 1.600	
5,20	555	 - 20.000
	 600	
5,25	585		
	 300	
5,30	600		
5,40	610		
5,50	620		
5,75	627		
6,00	635		
6,50	640		
7,00	645		
8,00	655		
9,00	660		
10,00	665		

Punto de equivalencia: 5,176 ml.

Gramos hallados: 0,05662.

% = 94,37.

Valoración conductimétrica

0,06175 g. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1139 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	1012,66
0,25	995,13
0,50	979,80
0,75	964,18
1,00	949,28
1,25	933,70
1,50	919,02
2,00	892,28
3,00	851,03
4,00	846,57
4,50	867,92
5,00	905,66
5,50	956,99
6,00	1014,74
6,50	1083,01
7,00	1155,08
7,50	1225,90
8,00	1300,04
8,50	1347,16
9,00	1451,90
9,50	1530,57
10,00	1608,90

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 62,04 X + 1011,35.$$

$$Y = 153,39 X + 73,07.$$

Punto de equivalencia: 4,35 ml.

Gramos hallados: 0,05828.

% = 94,36.

TABLA 62

VALORACIÓN DE TARTRATO SÓDICO

Valoración potenciométrica

0,05370 gr. en 100 ml. de ácido acético.

Valorante: Acido perclórico 0,1010 N en ácido acético.

Electrodos: Vidrio y calomelanos.

ml.	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,00	342		
1,00	357		
2,00	372		
3,00	387		
3,50	402		
4,00	418		
4,20	432		
4,30	442		
4,40	457		
	 220	
4,45	468		
	 280	
4,50	487	... 1.000 + 14.400
	 400 - 12.000
4,55	537		
	 220	
4,60	557		
4,65	568		
4,70	577		
4,80	587		
5,00	601		
5,25	604		
5,50	617		
6,00	622		
6,50	627		
7,00	632		
8,00	638		
9,00	642		
10,00	646		

Punto de equivalencia: 4,527.

Gramos hallados: 0,05257.

% = 97,90.

Valoración conductimétrica

0,05320 gr. en 50 ml. de ácido fórmico.

Valorante: Acido perclórico 0,1139 N en ácido fórmico.

ml.	$\mu \Omega^{-1} \cdot \frac{V + \Delta V}{V}$
0,00	897,62
0,25	882,41
0,50	866,24
0,75	851,25
1,00	837,60
1,25	822,77
1,50	809,72
2,00	787,31
3,00	759,55
4,00	781,08
4,50	816,70
5,00	869,11
5,50	928,29
6,00	995,07
6,50	1065,38
7,00	1138,13
7,50	1209,38
8,00	1290,51
8,50	1367,19
9,00	1444,32
9,50	1524,27
10,00	1603,20

Ecuaciones de las rectas:

$$Y = 58,80 X + 896,61.$$

$$Y = 157,00 X + 32,72.$$

Punto de equivalencia: 4,00 ml.

Gramos hallados: 0,05241.

% = 98,92.

TABLA 63

<i>Producto</i>	<i>% Valor potenciométrico</i>	<i>Media</i>	<i>% Valor conductimétrico</i>	<i>Media</i>
Fosfato bisódico	100,25	100,08	100,16	99,95
	100,18		99,94	
	99,83		99,76	
Nitrito sódico	100,44	99,88	100,39	99,78
	100,08		99,90	
	99,12		99,06	
Tetraborato sódico ...	100,38	100,10	100,48	100,33
	100,16		100,40	
	99,76		100,12	
Benzoato sódico	100,81	100,50	100,72	100,19
	100,57		100,09	
	100,12		99,86	
Ciclamato cálcico	92,25	92,09	92,48	92,23
	92,13		95,15	
	91,89		92,06	
Ciclamato sódico	100,37	100,24	100,14	100,00
	100,29		100,01	
	100,08		99,86	
Citrato amónico	104,07	103,13	103,23	102,51
	103,18		102,46	
	102,16		101,86	
Glicerofosfato sódico...	103,51	103,32	103,86	103,48
	103,33		103,34	
	103,14		103,25	
Oxalato amónico	97,76	97,52	97,81	97,65
	97,59		97,66	
	97,22		97,48	
Glucosheptonato cálcico	99,63	98,94	98,75	98,22
	99,05		98,11	
	98,14		97,82	
Oxalato potásico	95,63	95,17	95,71	95,41
	95,02		95,45	
	94,87		95,08	
Oxalato sódico	98,33	98,66	98,14	97,88
	98,24		97,85	
	97,42		97,67	
Sorbato potásico ...	102,35	101,89	102,42	102,24
	102,14		102,21	
	101,18		102,10	
Tartrato amónico ...	95,36	94,90	95,12	94,72
	94,79		94,71	
	94,57		94,35	
Tartrato potásico ...	94,98	94,49	95,03	94,54
	94,37		94,36	
	94,12		94,24	
Tartrato sódico	98,39	97,78	98,74	98,37
	97,90		98,52	
	97,06		97,85	

D. — Conclusiones

1.^a Se estudia la posibilidad de verificar valoraciones en medio ácido fórmico tanto potenciométricamente como con indicador visual, obteniéndose un resultado negativo. Así mismo la variación de la curva potenciométrica al agregar al ácido acético cantidades crecientes de ácido fórmico.

2.^a Se estudia el efecto de la adición de ácido monocloroacético al ácido acético en las valoraciones potenciométricas comprobándose su acción similar al ácido fórmico.

3.^a Se estudia al efecto de la adición de ácido tricloroacético al ácido acético en las volumetrías potenciométricas, comprobándose su acción similar al ácido fórmico.

4.^a Se estudian los equilibrios que rigen las valoraciones en disolventes protogénicos adecuando todas sus ecuaciones.

5.^a Se demuestra matemáticamente el por qué de la destrucción de las curvas potenciométricas por adición de ácidos protogénicos fuertes al ácido acético.

6.^a Se estudia y comprueba la reversibilidad del electrodo de vidrio a los iones acetato con soluciones de tribencilamina, dietilnilina, acetato sódico y acetato potásico.

7.^a Se comprueba la reversibilidad del electrodo de vidrio a lo largo de la valoración, potenciométrica y la influencia del potencial de unión líquido-líquido.

8.^a Se estudia y comprueba la reversibilidad del electrodo de vidrio a los iones formiato.

9.^a Se calcula por medida de fuerzas electromotrices la constante de disociación de la oxina en ácido fórmico.

10.^a Se calculan por medida de fuerzas electromotrices las constantes de disociación en ácido acético de la oxina, 5-7 diclorooxina, 5-7 dibromooxina, ácido gamma-aminobutírico, ácido epsilon-aminocapróico, glicocola, arginina y papaverina.

11.^a Se estudia la variación, de las curvas conductimétricas del ácido acético por adición de ácido fórmico, ácido monocloroacético y ácido tricloroacético, comprobándose que la adición de estos últimos ácidos mejora las citadas curvas.

12.^a Se demuestra la posibilidad de verificar valoraciones conductimétricas en ácido fórmico como disolvente y ácido perclórico en ácido fórmico como valorante.

13.^a Se estudia la influencia del agua sobre la conductividad del ácido fórmico, demostrándose que la variación de ésta es una función lineal de la concentración en un amplio margen, lo que posibilita determinar el contenido de agua por medida de conductividades.

14.^a Se estudia la influencia de la temperatura en la conductividad del ácido fórmico, demostrándose que la variación de la misma por grado de temperatura es parecida a la del agua.

15.^a Se comprueba el cumplimiento de la ley de Onsager en ácido fórmico del 98-100 % con cloruro potásico y cloruro sódico; así mismo la relación de Walden y la no existencia de pares iónicos, el cumplimiento de la ley de Kohlrausch con las dos sustancias anteriores y formiato sódico y formiato potásico.

16.^a Se calcula la conductividad equivalente a dilución infinita del cloruro sódico, cloruro potásico, oxina y urea. Así mismo se comprueba la pequeña disociación del ácido maléico y la acetanilida.

17.^a Se calculan las constantes de disociación de las sustancias anteriores en ácido fórmico del 98-100 %.

18.^a Se estudia la variación de la curva de valoración conductimétrica en función del agua del ácido fórmico utilizando como disolvente, comprobándose que hasta un 4 % como mínimo no se introducen errores.

19. Se estudia la estabilidad del reactivo valorante ácido perclórico en ácido fórmico, comprobándose la misma.

20.^a Se estudia la aplicación de la valoración conductimétrica en ácido fórmico del 98-100 % como disolvente y ácido perclórico en ácido fórmico como valorante a la determinación de aminoácidos, sales inorgánicas y orgánicas, alcaloides y sulfamidas, demostrándose en el estudio comparativo con las valoraciones potenciométricas mundialmente aceptadas, la total concordancia de resultados en el caso de los tres primeros grupos de sustancias y la imposibilidad de la determinación en el último por descomposición de las sustancias, con la ventaja en la volumetría conductimétrica del gran poder de disolución del ácido fórmico y de la anulación del peligro de acetilación.

Agradecimiento

Mi agradecimiento más sincero al Director del Departamento de Química Analítica Dr. don Julián Bernal Nievas por su asidua dirección y a la Comisaría de Protección Escolar del PIO por la ayuda concedida.

Bibliografía

- (1) J. KUCHARSKY y L. SAFARIK. — Editorial Elsevier 1965.
- (2) A. H. BECKETT y E. H. TINLEY, de la casa B. D. H., Edición en castellano. — Editorial Magisterio Español.
- (3) C. H. ROCHESTER. — Editorial Academic Press (1970).
- (4) I. M. KOLTHOFF y S. BRUCKENSTEIN. — Ed. Interscience Publishers.
- (5) H. I. SCHLESINGER y R. P. CALVERT. — J. Am. Chem. Soc. 33, 1924 (1911).
- H. I. SCHLESINGER y A. W. MARTIN. — J. Am. Chem. Soc., 36, 1589 (1914).
- H. I. SCHLESINGER y F. H. REED. — J. Am. Chem. Soc., 41, 1921 (1919).
- H. I. SCHLESINGER y J. BUNTING. — J. Am. Chem. Soc., 41, 1934 (1919).
- (6) J. LANGE, Z. Phys. Chem. A. 187, 27 (1940).
- (7) O. TOMICEK y P. VIDNER. — Chem. Listy 47, 521 (1953).
- (8) A. I. POPOV y J. C. MARSHALL. — J. Inorg. Ncl. Chem. 19, 340 (1961).
- A. I. POPOV y J. C. MARSHALL. — J. Inorg. Ncl. Chem. 24, 1667 (1962).
- (9) ANALYSE DES MEDICAMENTS. — Ed. Les Press Universitaires de Liège.
- (10) SERRANO BERGES, L. y HERRERO, M. — Rev. Soc. F. F. y Q.
- (11) G. TOENNIES y T. P. CALLAN. — J. Biol. Chem. 125, 259 (1938).
- (12) P. EKEBLAD. — Svensk Farm. Tidskr., 57, 185 (1953).
- (13) I. M. KOLTHOFF y S. BRUCKENSTEIN. — J. Am. Chem. Soc., 78, 1 (1956).
- (14) McCURDY y GALT. — Anal. Chem., 30, 940 (1958).
- (15) MICHELL y SMITH. — Chemical Analysis Vol. 5, «Aquametry», Interscience Publishers Inc., New York.
- (16) International Critical Tables. — McGraw-Hill Book Company, Inc., Vol. 6, pg. 142.
- (17) International Critical Tables. — McGraw-Hill Book Company, Inc., Vol. 6, pg. 152.
- (18) WALDEN, Z. Phys. Chem. 100, 512 (1922).
- (19) DIETZEL y PAUL. — Arch. Pharm. 276/48 (1938), 408.
- L. SAFARIK. — Cesk Farm. 12 (1963) 363.
- L. SAFARIK. — Cesk Farm. 11 (1962) 387.
- (20) HARRIS, L. J. — Biochem. J. 29, 2820 (1935).
- (21) G. TOENNIES y T. P. CALLAN. — J. Biol. Chem. 125 (1938) 259.
- (22) P. EKEBLAD. — Svensk Farm. Tidskr, 57 (1953) 185.
- (23) O. TOMICEK. — Chem. Listy, 37 (1943) 273.
- (24) O. TOMICEK. — Collection Czech. Chem. Commun 13 (1948) 116.

- (25) C. G. VAN ARKEL y J. KROONENBERG. — Pharm. Weekblad 87 (1952) 137.
- (26) P. EKEBLAD. — Svensk Farm. Tidskr 56 (1952) 191.
- (27) J. A. GAUTIER y F. PELLERIN. — Ann. Pharm. Franc. 10 (1952) 401.
- (28) C. W. PIFER y E. G. WOLLIS. — Anal. Chem. 24 (1952) 300.
- (29) H. FELTKAMP. — Deut Apotheker. Ztg. 101 (1961) 207.
- (30) M. RINK y R. LUX. — Deut. Apotheker Ztg. 99 (1959) 1051.
M. RINK y R. LUX. — Deut. Apotheker Ztg. 101 (1961) 911.
- (31) P. C. MARKUNAS y J. A. RIDDIK. — Anal. Chem. 24 (1952) 300.
- (32) M. L. RICHARDSON. — Anal. Chem. Acta. 24 (1961) 46.
- (33) C. W. PIFER y E. G. WOLLIS. — Anal. Chem. 24 (1952) 300.

SINTESIS, ESTRUCTURA Y REACCIONES DE COMPLEJOS ORGANOMETALICOS PERFLUORADOS DE METALES DE TRANSICION

P O R

P. R o y o *

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Zaragoza

Abstract

A new method of synthesising perfluoro-organometallic complexes of transition and some other elements is described.

The method consists in the oxidation of low-valent derivatives of metals with bromo bis-pentafluorophenyl thallium (III) to give thallos bromide and the organometallic compound containing the metal in an oxidation state generally two higher. The method has been successfully applied to compounds of Sn (II), Hg (I), Au (I), Ni (O), Pd (O), Pt (O), Ni (II), Pd (II), Pt (II), Rh (I) and Ir (I).

Chemical behaviour of new complexes has been studied in reactions with HCl, Cl₂, CO and reducing agents.

Structural information is obtained by measurements of conductivity, molecular weight, magnetic susceptibility and infrared spectroscopy.

Introducción

Es ampliamente conocida la estabilidad de los compuestos de elementos de postransición del último período, en un estado de oxidación dos unidades inferior a la valencia de grupo. Una forma simple de dar cuenta de este comportamiento sin entrar en la consideración de los factores responsables del mismo, es hablar de la creciente estabilización del «par inerte» de electrones ns^2 al descender en los distintos grupos de dichos elementos de postransición.

Esto determina que los compuestos inorgánicos de talio (III), plomo (IV) y bismuto (V) sean agentes oxidantes con tendencia a reducirse a un estado de oxidación dos unidades inferior, con potenciales que aumentan de talio a bismuto. Así, puede decirse que en general, plomo (IV) es un agente oxidante más poderoso que talio (III) y los derivados de bismuto (V) son prácticamente desconocidos.

Sin embargo, estas mismas consideraciones no se pueden aplicar con la misma validez a los derivados organometálicos de dichos elementos. En efecto, los derivados de talio (III) y plomo (IV) son extensamente conocidos, mientras que los de talio (I) y plomo (II) son prácticamente desconocidos y aunque se han propuesto como interme-

* Este trabajo fue realizado en William Ramsay and Ralph Forster Laboratories —University College— London, con la dirección del Prof. R. S. Nyholm (†) cuya memoria evocamos.

dios, son siempre inestables con respecto a su desproporcionación. Del mismo modo, aunque los derivados de bismuto (III) son mucho más numerosos y comparativamente más estables, se oxidan con facilidad para dar los correspondientes derivados de bismuto (V).

Por esta razón, es del mayor interés realizar estudios que proporcionen datos que permitan interpretar adecuadamente las tendencias señaladas.

Por lo que respecta a los compuestos de talio (III), los monohaluros TlX_2R , son comparativamente más estables que los dihaluros TlX_2R y los derivados trisustituidos TlR_3 , de los que se conocen muchos menos datos.

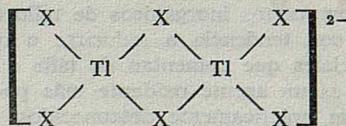
Este trabajo, del que se ha hecho ya una comunicación previa (1), se destina al estudio de las propiedades oxidantes del bromo bis-pentafluorofenil talio (III), como sustancia capaz de transferir dos grupos C_6F_5 , a través de su reducción a $TlBr$. Algunos derivados halo dialkil talio (III) se han utilizado en reacciones similares (2) con cloruro de estaño (II), para llegar a la preparación de derivados dihalo dialkil estaño (IV). Del mismo modo, se han realizado (3), (4), algunas reacciones similares de oxidación con bromo bis-pentafluorofenil talio (III) sobre elementos libres en ausencia de disolvente y conducen a la formación de los correspondientes derivados perfluoro-orgánicos de dichos elementos.

Discusión de los resultados

Se han ensayado reacciones de oxidación de algunos derivados de elementos de transición y postransición en estados de oxidación que van desde (0) hasta (II). En la Tabla I se recogen los compuestos utilizados, así como los productos de reacción obtenidos y algunas de sus características.

Todas las reacciones se realizaron sometiendo a ebullición a reflujo una mezcla de cantidades estequiométricas de los reactivos, siendo generalmente benceno el disolvente utilizado. Durante el transcurso de la reacción, se produce el enturbiamiento de la disolución, debido a la precipitación de bromuro talioso, insoluble en dicho disolvente, con simultánea transferencia de ambos grupos C_6F_5 al átomo metálico y formación del correspondiente derivado perfluoro-orgánico del metal en un estado de oxidación que es generalmente dos unidades superior. Mediante filtración del bromuro talioso se obtienen, de este modo, disoluciones de las que por evaporación del disolvente se puede cristalizar el complejo organometálico.

En principio, podemos admitir que las reacciones transcurren a través de la formación de un complejo binuclear con puentes de halógeno. A este respecto, es conocido el precedente (5) de que las reacciones de intercambio $Tl(I)/Tl(III)$, pueden ser consideradas como procesos de transferencia de dos electrones, que transcurren a través de la formación de un complejo binuclear intermedio:



Como se ha determinado mediante medidas de peso molecular (6), la solución bencénica de bromo bis-pentafluorofenil talio (III) contiene especies dimeras en equilibrio con las especies disociadas monómeras, que pueden ser las responsables de las reacciones que estamos considerando.

En efecto, el átomo de talio dispone de un orbital sp^3 vacío de energía adecuada

TABLA I

Producto	Color	Punto de fusión	PESO MOLECULAR		Reactivo
			Encontrado	Calculado	
I $\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	Incoloro	Líquido	—	—	$\text{T}^{(4)} + \text{SnCl}_2$
II $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	Blanco	119	512	535	$\text{T} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
III <i>cis</i> - $\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)^{(1)}$...	Blanco	160	798	829	$\text{T} + \text{AuCl}(\text{PPh}_3)$
IV $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)$	Blanco	168	627	626	III + N_2H_4
V <i>cis</i> - $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$	Amarillo	203	886	917	$\text{T} + \text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$
VI <i>cis</i> - $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$	Blanco	235 d. (3)	921	965	$\text{T} + \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
VII <i>cis</i> - $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$	Blanco	245	1089	1054	$\text{T} + \text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$
VIII <i>trans</i> - $\text{PdCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$...	Blanco	230 d.	815	834	XI + PPh_3 o N_2H_4
IX <i>trans</i> - $\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$...	Blanco	286	929	922	"Pt-Tl" ⁽⁵⁾ + PPh_3
X $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Diars})_2]\text{Br}_2^{(2)}$..	Verde-negro	185 d.	—	—	$\text{T} + [\text{Ni}(\text{Diars})_2]\text{Br}_2$
XI $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$	Amarillo	250 d.	1015	1036	$\text{T} + \text{trans-PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$
XII $\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$	Amarillo	180 d.	1009	993	IX + Cl_2
XIII $\text{RhCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$	Amarillo-rojizo	115	787	997	$\text{T} + \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
XIV <i>cis</i> - $\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$..	Amarillo	189	829	823	$\text{T} + \text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 + \text{CO}$
XV <i>cis</i> - $\text{Ir}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$...	Amarillo	196	917	912	$\text{T} + \text{trans-IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 + \text{CO}$

(1) PPh_3 = trifenilfosfina.

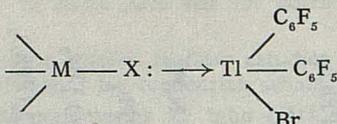
(2) Diars = *o*-fenilen bis-dimetilarsina.

(3) d = con descomposición.

(4) T = bromo bis-pentafluorofenil talio (III).

(5) Pt—Tl = Producto de la reacción de *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ con T.

para alojar un par de electrones cedido por uno de los sustituyentes del átomo metálico del complejo empleado.

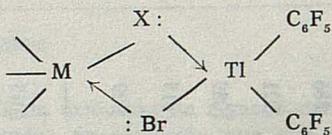


Este comportamiento queda sustanciado por los datos antes mencionados, así como por la conocida tendencia de talio (III) a completar un índice de coordinación cuatro y en algunos casos cinco. Para ello sólo es necesario, por tanto, que el átomo metálico disponga de un sustituyente X que tenga un par de electrones libre.

A su vez, el átomo de bromo unido al talio podrá ceder uno de sus pares de electrones al átomo metálico M, si éste dispone de algún orbital vacío suficientemente estable.

Conviene tener presente que este segundo efecto será favorecido por la acumulación de densidad de carga electrónica sobre el átomo de talio, que produce la formación del enlace anterior y a su vez éste favorece el primero.

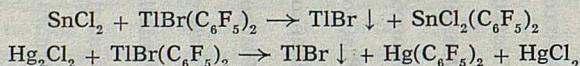
De este modo, ambos efectos se traducirán en la formación de un sistema binuclear de doble puente, tal como



a través del cual M transfiere dos electrones a TI siguiendo un mecanismo de esfera interna, con liberación de dos grupos C_6F_5 , ruptura del sistema de enlaces puente y precipitación de bromuro talioso.

Derivados de elementos de postransición.

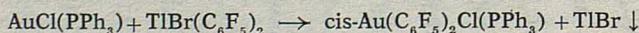
Haciendo uso de las ideas anteriores, compuestos tales como SnCl_2 o Hg_2Cl_2 en los que el átomo metálico tiene un subnivel d^{10} completo, pueden ser oxidados a través de la formación de un sistema de doble puente de halógeno, mediante utilización de orbitales p o sp que son de baja energía. Las reacciones que tienen lugar son:



de forma que sólo la mitad del mercurio se transforma en el correspondiente derivado perfluoro-orgánico.

Derivados de elementos del grupo IB en estado de oxidación (I).

Se han ensayado reacciones con complejos $\text{M Cl}(\text{PPh}_3)$ siendo $\text{M} = \text{Cu}$ y Au , encontrando que la reacción sólo tiene lugar en el caso del complejo de oro.



En este caso, el subnivel d^{10} debe ser afectado para llegar a la formación de un complejo plano-cuadrado mediante una hibridación dsp^2 .

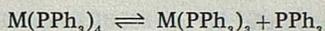
El diferente comportamiento observado se puede interpretar teniendo en cuenta que la separación $d^{10} \rightarrow d^9s$ es mayor para el cobre (2,7 eV) que para oro (1,9 eV) y la mezcla de los orbitales ds produce una eliminación de carga electrónica que favorece la aproximación de los ligandos en un entorno plano-cuadrado.

El complejo de oro (III) obtenido, es no conductor en nitrometano, monomero en benceno y diamagnético como corresponde a un ión d^8 . El estudio estructural por rayos X (7) revela que se trata del complejo *cis*.

Derivados de Ni, Pd y Pt en estado de oxidación (0).

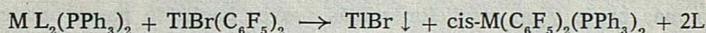
Los complejos de estos elementos en estado de oxidación (0) son generalmente tetraédricos, de modo que el átomo central posee todos sus orbitales d totalmente ocupados y hace uso de una hibridación sp^3 para alojar los cuatro pares de electrones de los ligandos. En esta situación y de acuerdo con el mecanismo propuesto, habría que esperar que la reacción de oxidación no tuviese lugar, puesto que el átomo central no dispone de ningún sustituyente que tenga un átomo dador ni posee ningún orbital estable vacío, para originar el sistema de enlaces puente.

Sin embargo, es conocido (8) que tanto $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ como $Pd(PPh_3)_4$ y $Pt(PPh_3)_4$ se encuentran extensamente disociados en benceno



y la ruptura de uno de dichos enlaces proporciona el orbital vacío necesario para la formación del puente de bromo.

De hecho, las reacciones transcurren de acuerdo con la ecuación general



siendo $M = Ni, Pd, Pt$.

con pérdida de ambos grupos CO en el caso del complejo de níquel y de $2PPh_3$ en el caso de los de Pd y Pt.

Son estas las únicas reacciones observadas en este trabajo, en las que la oxidación progresa, aunque el sistema de enlaces puente que se puede originar no es doble sino simple.

En el transcurso de estas reacciones se observa la aparición de una intensa coloración roja en presencia de trazas de aire. El color rojo puede atribuirse (9) a la formación de peroxo-complejos $M(O_2)(PPh_3)_2$ a través de los cuales tiene lugar la oxidación catalítica del ligando. En efecto, se observa que el paso de aire a través de las disoluciones determina la aparición de un color rojo intenso y de las disoluciones residuales se puede recuperar óxido de trifenilfosfina.

Los tres complejos obtenidos son no conductores en nitrometano y monomeros en disolución bencénica. Su diamagnetismo revela la presencia de una estructura plano-cuadrada que fue confirmada también por el estudio I. R. que se discute más adelante.

Derivados de iones de configuración d^8 .

Como es sabido, los iones de esta configuración electrónica se presentan frecuentemente en entornos plano-cuadrados y han sido objeto de estudio en numerosas reacciones oxidativas de adición.

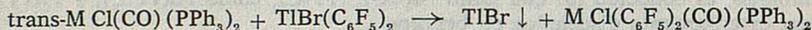
Dichas reacciones deben encontrarse especialmente favorecidas en presencia de ligandos aceptores que retiren densidad electrónica de la dirección del eje Z, facilitando de este modo la aproximación del reactivo de ataque en dicha dirección.

La oxidación con bromo bis-pentafluorofenil talio (III) de los complejos plano-cuadrados trans-MCl(CO) (PPh₃)₂ de rodio (I) e iridio (I), produce sólidos cuyo espectro infrarrojo revela que constan de una mezcla de dos sustancias.

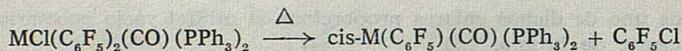
Así, en la región de las frecuencias de elongación ν_{CO} , ambos sólidos presentan dos bandas de absorción (Rh: 1983 y 2100 cm⁻¹; Ir: 1965 y 2055 cm⁻¹), cuya separación es demasiado grande como para asignarlas a la presencia de dos isómeros diferentes y más bien parecen señalar la presencia de dos complejos que contienen el átomo metálico en distinto estado de oxidación. En ambos casos, los complejos conteniendo rodio (III) e iridio (III) se encuentran en mucha menor proporción, a juzgar por la intensidad relativa de dichas bandas.

No se pudo verificar la separación de ambos componentes, pero el paso de CO por sus disoluciones en cloroformo permitió aislar uno de ellos en estado de pureza, puesto que en dicho tratamiento desaparece por completo la banda de mayor frecuencia, que debe corresponder a los complejos de rodio (III) e iridio (III), que son los menos abundantes. Esta última reacción es inmediata con el complejo de rodio y mucho más lenta con el de iridio.

De este modo, los resultados experimentales están de acuerdo con la formación inicial de los complejos octaédricos que no pudieron ser aislados,



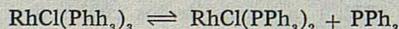
y cuya descomposición térmica parcial en las condiciones de trabajo



conduce a los complejos de rodio (I) e iridio (I). La reducción total puede conseguirse en un tiempo más breve y en condiciones más suaves haciendo pasar una corriente de CO a través de sus disoluciones. Los complejos octaédricos de rodio (III) e iridio (III) no pueden por tanto ser aislados por el método de oxidación que señalamos, dada su inestabilidad en las condiciones de temperatura que el mismo exige.

Ambos complejos son no conductores en nitrometano, monómeros en disolución bencénica y su diamagnetismo es el esperado para complejos plano-cuadrados de dichos iones.

En una reacción similar, RhCl(PPh₃)₃ conduce a la formación de un complejo penta-coordinado. Como es sabido (10) dicho complejo se encuentra extensamente disociado en disolución bencénica.



de modo que se puede admitir que la reacción tiene lugar sobre dicha especie disociada



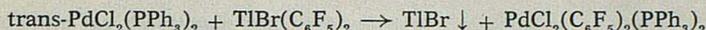
para conducir a la formación del complejo penta-coordinado. Tales especies penta-coordinadas son muy frecuentes (10) en rodio (III).

El ligando liberado se recupera de la disolución residual mantenida al aire como el óxido de trifenilfosfina. La oxidación se produce posiblemente gracias a la acción catalítica del complejo de rodio, a través de un mecanismo como el discutido anteriormente (9).

Este complejo es, como los anteriores, no conductor en nitrometano y diamagnético. Aunque las medidas de peso molecular en disolución bencénica arrojan valores bajos, no parece razonable admitir su disociación, puesto que la tetracoordinación es desconocida en complejos de rodio (III), y más bien debe interpretarse como el resultado de la incorporación de impurezas por exposición al aire de las disoluciones que se miden.

Un comportamiento similar debe esperarse para los complejos planocuadrados trans-

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{cis-PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Sin embargo sólo el primero de ellos reacciona del modo señalado



conduciendo a la preparación del perfluoro-órgano complejo de paladio (IV) indicado. Dicha sustancia es no conductora en nitrometano, monomera en benceno y diamagnética.

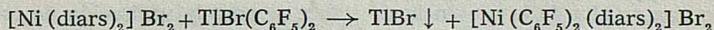
Inesperadamente el complejo de platino reacciona de forma diferente, puesto que una suspensión del mismo en benceno termina por disolverse cuando se hierve a reflujo con la cantidad estequiométrica de bromo bis-pentafluorofenil talio (III) y la disolución no deposita bromuro de talio. De dicha disolución se aísla un sólido cristalino cuyo análisis cualitativo revela la presencia de Pt, Tl, Cl, Br, C_6F_5 y PPh_3 y cuya observación al microscopio permite establecer que está constituido por una mezcla de dos componentes perfectamente diferenciados.

Todos los intentos realizados para resolver esta mezcla fracasaron y aunque no disponemos de evidencia definitiva, creemos que el «complejo Pt-Tl» debe ser un complejo binuclear con puentes de halógeno que es cinéticamente inerte y evoluciona sólo lentamente con precipitación de bromuro talioso para dar el correspondiente complejo de platino (IV), que sería el otro posible componente de la mezcla. De hecho se observa que la disolución abandonada durante varios días, se vuelve cada vez más opalina porque va depositando bromuro talioso muy lentamente.

Nuestro interés por sustanciar este comportamiento que sería una importante prueba en apoyo del mecanismo propuesto para las reacciones de oxidación, nos ha llevado al estudio experimental de ésta y otras reacciones similares que estamos realizando en la actualidad.

No sólo los complejos neutros pueden ser oxidados en la forma descrita, sino que también se consigue la oxidación de complejos catiónicos. Así sucede con $[\text{Ni}(\text{diarsina})_2] \text{Br}_2$ que ha sido descrito (11) como un complejo plano-cuadrado de Ni (II) fácilmente oxidable.

La reacción que en este caso se realiza en nitrometano,



transcurre con precipitación de bromuro talioso y conduce a la formación del correspondiente complejo catiónico de níquel (IV) que resulta ser marcadamente estable tanto en estado sólido como en disolución.

La sustancia presenta una conductividad en nitrometano correspondiente a un electrolito 2:1 y es diamagnética como debe corresponder a un complejo de bajo spin t_{2g}^6 .

También la oxidación de otros complejos similares, tales como $[\text{Co}(\text{diars})_2] \text{Br}_2$, permite obtener pentafluorofenil derivados, que están siendo objeto de estudio experimental.

Comportamiento químico

El estudio del comportamiento químico de los complejos preparados está dirigido a establecer la estabilidad comparativa del enlace M-C con el ligando pentafluorofenilo. A continuación se describen los resultados encontrados en algunas reacciones con cloruro de hidrógeno, monóxido de carbono y cloro gaseoso y con reductores tales como hidracina y trifenilfosfina.

Cloruro de hidrógeno.

El gas seco no reacciona con ninguno de los complejos estudiados, poniendo de manifiesto la mayor estabilidad del enlace $\text{M-C}_6\text{F}_5$ en comparación con otros radicales no fluo-

rados. En efecto, los correspondientes complejos fenilo, que no son conocidos en todos los casos, reaccionan fácilmente liberando el radical orgánico en forma de benceno.

Monóxido de carbono.

Sólo los complejos de rodio (III) e iridio (III) reaccionan con CO cuando se borbotea el gas a través de sus disoluciones en cloroformo.

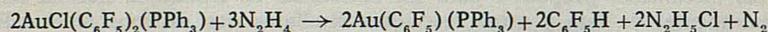
Ya hemos discutido antes que los complejos $MCl(C_6F_5)_2(CO)(PPh_3)_2$, ($M = Rh, Ir$) se reducen a $cis-M(C_6F_5)(CO)(PPh_3)_2$ con eliminación de C_6F_5Cl , reacción que es inmediata en el caso del rodio y transcurre con dificultad en el caso del iridio.

Por el contrario, $RhCl(C_6F_5)_2(PPh_3)_2$ se reduce con pérdida de ambos grupos C_6F_5 transformándose en el complejo carbonilo $trans-RhCl(CO)(PPh_3)_2$.

Hidracina.

Todos los complejos que se describen anteriormente son reducidos por hidracina con total descomposición al estado metálico y desprendimiento de nitrógeno si se tratan con un exceso y se hierven a reflujo. En algunos casos es posible, sin embargo, si se opera cuidadosamente, detener la reducción en un estado de oxidación intermedio.

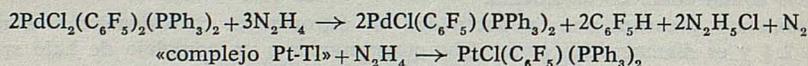
Cuando el complejo posee un solo ión haluro, la reducción que lleva siempre a un estado de oxidación dos unidades inferior, produce la eliminación de dicho ión haluro y uno de los grupos C_6F_5 . Así sucede con el complejo de oro,



por lo que hay que pensar que en esta reacción, al menos uno de los enlaces $M-C_6F_5$, es más resistente al ataque por el reactivo que el $M-Cl$.

Si en el enlace $M-C_6F_5$ se admite la participación de enlace π por retrodonación, hay que considerar que un descenso del estado de oxidación con eliminación de Cl y C_6F_5 debe reforzar el enlace con el C_6F_5 restante, puesto que el átomo metálico dispone de una mayor densidad de carga electrónica. Evidentemente no se debe considerar este comportamiento como una prueba de la presencia de enlace π , pero la utilización de este concepto permite aducir una razón termodinámica que explique la eliminación preferente del ión haluro.

Del mismo modo transcurre la reducción de los complejos de paladio y platino.



con precipitación en este último caso de bromuro talioso.

En todos los demás casos la reducción progresa hasta la descomposición total del complejo.

Trifenilfosfina.

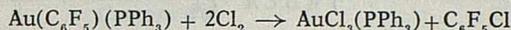
Reducciones más suaves se obtienen con trifenilfosfina, conduciendo a los mismos productos de reacción obtenidos anteriormente, sin que en ningún caso haya descomposición total y reducción al metal.

En este caso, de las disoluciones residuales mantenidas al aire se recupera óxido de trifenilfosfina, por lo que hay que interpretar que el haluro es eliminado como el Cl_2PPh_3 que se hidroliza al óxido mencionado.

Cloro

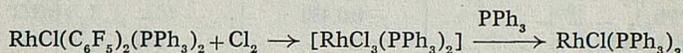
El estudio de las reacciones con cloro permite establecer diferencias interesantes de reactividad.

Mientras que $\text{cis-AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)$ permanece inalterado cuando se pasa una corriente de cloro a través de sus disoluciones en cloroformo a temperatura ambiente, el perfluoro complejo de oro (I) reacciona con eliminación del radical orgánico



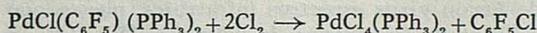
Si se admite que la reacción transcurre a través de una adición oxidativa para dar un complejo plano cuadrado de oro (III), este comportamiento señala que el enlace $\text{M-C}_6\text{F}_5$ es más reactivo en los derivados dihalogenados que en los monohalogenados.

También el complejo de rodio $\text{RhCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$ reacciona con pérdida del radical orgánico.



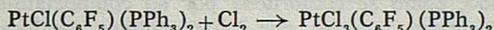
para dar una disolución de la que una vez eliminado el cloro se obtiene $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ por ebullición en presencia de un exceso de trifenilfosfina

Los complejos de paladio (II) y de platino (II) exhiben un comportamiento perfectamente diferenciado, puesto que ambos son oxidados por cloro, pero mientras que el de paladio pierde el grupo C_6F_5 , el de platino lo conserva inalterado. En el primer caso se obtiene el cloro complejo de paladio (IV)



como una sustancia poco estable que se reduce con facilidad para dar $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Por el contrario, la cloración del complejo de platino (II)



conduce a la preparación del perfluoro-órgano complejo de platino (IV), poniendo de relieve la estabilidad del enlace $\text{Pt-C}_6\text{F}_5$.

Esta diferencia de comportamiento está de acuerdo con la mayor estabilidad del estado de oxidación (IV) que caracteriza a los complejos de platino en relación con los de paladio, que son fácilmente reducidos y revela además la creciente estabilidad del enlace M-C que se observa de una forma general al descender en un grupo.

El complejo de platino (IV) es no conductor en nitrometano y monomero en disolución bencénica. Como en el caso de los otros iones d^6 también este complejo es diamagnético.

Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de todos los complejos preparados se han estudiado en la región de 4000 a 200 cm^{-1} encontrándose las bandas de absorción características del grupo C_6F_5 en $700-800$, $950-1100$, $1440-1515$ y $1560-1630 \text{ cm}^{-1}$. La observación de dichas bandas ha sido de gran utilidad en el curso de las distintas reacciones para poder establecer la presencia de dicho grupo.

Desde un punto de vista estructural tiene interés la región comprendida entre 200 y 500 cm^{-1} , aunque la presencia en la misma de bandas de combinación debidas al ligando dificulta la asignación de frecuencias a los distintos enlaces M-C, M-P y M-Cl.

En los complejos octaédricos y en el complejo pentacoordinado de rodio el elevado número de posibles isómeros geométricos hace imposible una asignación estructural definitiva sólo sobre la base de la espectroscopía infrarroja.

Por lo que respecta a los complejos plano-cuadrados, el estudio de esta región permite hacer una asignación estructural, de acuerdo con las bandas de absorción que se recogen en la Tabla II.

TABLA II

	ν M-P	ν M-Cl	ν CO
cis-AuCl(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₃)	453	331	—
cis-Ni(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₃) ₂	460,430	—	—
cis-Pd(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₃) ₂	450,430	—	—
cis-Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₃) ₂	460,430	—	—
trans-PdCl(C ₆ F ₅)(PPh ₃) ₂	450	312	—
trans-PtCl(C ₆ F ₅)(PPh ₃) ₂	425	310	—
cis-Rh(C ₆ F ₅)(CO)(PPh ₃) ₂	450,430	—	1983
cis-Ir(C ₆ F ₅)(CO)(PPh ₃) ₂	452,420	—	1965

El complejo AuCl(C₆F₅)₂(PPh₃) es el isómero cis como ha sido establecido por cristalografía de rayos X (7). Los complejos cis y trans Pt(C₆F₅)₂(PPh₃)₂ (12) y cis y trans PtCl(C₆F₅)(PPh₃)₂ (13) han sido ya descritos y su estructura se ha establecido sobre la base de sus puntos de fusión y sus espectros infrarrojos, puesto que los isómeros cis y trans difieren en el número de frecuencias de vibración M-P (14). Por comparación con los anteriores y sobre las mismas bases, es inmediata la asignación estructural de los complejos de níquel, paladio, rodio e iridio.

Conviene señalar que a diferencia del NiCl₂(PPh₃)₂ el perfluoro-órgano complejo de níquel es plano-cuadrado, como se comprueba por su comportamiento diamagnético.

De otro lado, se observará también que los complejos perfluoro-orgánicos de rodio e iridio presentan una estructura cis a diferencia de los correspondientes trans-cloro complejos. Este cambio estructural puede ser una prueba del elevado carácter ácido π del radical C₆F₅, incluso mayor que el de PPh₃, lo que podría ser la causa del mismo.

Con esta disposición (CO frente a PPh₃), debe esperarse una frecuencia ν CO más alta que en el complejo clorado (CO frente a Cl), lo que está de acuerdo con los valores experimentales obtenidos.

La región comprendida entre 950 y 1100 cm⁻¹ puede ser de interés para el estudio de la naturaleza del enlace metal-carbono, puesto que es la región más limpia del espectro en la que se encuentran algunas de las absorciones más intensas debidas a vibraciones fundamentales de elongación C-F.

Sobre bases más o menos especulativas, se ha propuesto la capacidad aceptora π de radicales perfluorados, para explicar la mayor estabilidad térmica de los complejos perfluoro-orgánicos en relación con los organo derivados de radicales hidrogenados y el acortamiento de la distancia M-C que se observa en la mayor parte de los primeros (15), (16), (17).

De otro lado, el mismo resultado se puede obtener, si en el enlace M-C, se acepta la participación de una contribución iónica de acuerdo con los altos valores de electronegatividad que han sido encontrados por caminos diversos (18), (19), (20), para el radical C₆F₅. Aún en este caso, resulta sin embargo ventajoso aceptar la capacidad aceptora π , puesto que la electronegatividad no debe alcanzar en el mejor de los casos un valor de 3,5.

Si el anillo C₆F₅ acepta densidad electrónica en sus orbitales moleculares π^* antienlazantes, debe disminuir el orden de enlace C-F, de la misma forma que se encuentra

REACCIONES DE COMPLEJOS ORGANOMETALICOS PERFLUORADOS DE METALES

en algunos perfluoro-alkil derivados (15). En el caso presente, sin embargo, el enlace C-F debe quedar comparativamente menos afectado, puesto que el efecto debe repartirse entre los cinco enlaces del anillo.

En la Tabla III se recogen los valores encontrados en la región anteriormente indicada.

TABLA III

Compuesto	ν C-F
$C_6F_5-C_6F_5$ (21)	1152
C_6F_6 (21)	1157
C_6F_5Cl (22)	1101
C_6F_5Br (22)	1093
C_6F_5I (22)	1092
$TiBr(C_6F_5)_2$ (5)	1085
$Hg(C_6F_5)_2$	1075,1069
$Au(C_6F_5)(PPh_3)$	1050
$cis-AuCl(C_6F_5)_2(PPh_3)$	1065
$cis-Ni(C_6F_5)_2(PPh_3)_2$	1040,1048
$cis-Pd(C_6F_5)_2(PPh_3)_2$	1050
$cis-Pt(C_6F_5)_2(PPh_3)_2$	1050
$[Ni(C_6F_5)_2(Diars)_2]Br_2$	1070
$PdCl_2(C_6F_5)_2(PPh_3)_2$	1060
$PtCl_2(C_6F_5)_2(PPh_3)_2$	1080,1070
$trans-PdCl(C_6F_5)(PPh_3)_2$	1048
$trans-PtCl(C_6F_5)(PPh_3)_2$	1050
$RhCl(C_6F_5)_2(PPh_3)_2$	1060
$cis-Rh(C_6F_5)(CO)(PPh_3)_2$	1040
$cis-Ir(C_6F_5)(CO)(PPh_3)_2$	1040

La observación de dichos valores permite establecer que la frecuencia de elongación ν C-F situada entre 1040 y 1160 cm^{-1} es tanto más alta cuanto mayor es el estado de oxidación del átomo metálico central y en aquellos casos en que no puede haber retrodonación, dicha vibración se presenta a frecuencias sustancialmente mayores. Una tendencia análoga se encuentra también en la banda de absorción situada a unos 1500 cm^{-1} , que corresponde a otra de las frecuencias de vibración C-F.

Por tanto, el resultado de este estudio constituye una prueba al menos cualitativa de la capacidad aceptora π del radical C_6F_5 y avala un cierto grado de carácter múltiple en el enlace M-C₆F₅.

Parte experimental

La mayor parte de las reacciones se condujeron en atmósfera de nitrógeno y todos los disolventes utilizados fueron previamente deshidratados.

El método general utilizado consistió en añadir el disolvente a una mezcla en cantidades estequiométricas de los reactivos utilizados y hervir a reflujo durante un cierto tiempo. El sólido precipitado se separaba por filtración y la disolución se evaporaba a sequedad. El residuo obtenido se recrystalizaba del disolvente adecuado en cada caso y se secaba a vacío. A continuación se señalan los detalles de cada una de las operaciones realizadas.

Oxidación de SnCl_2

1,85 grs. (3,0 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (6) con 0,57 grs. (3,0 mmol) de SnCl_2 anhidro (preparado por ebullición a reflujo del hidrato con anhídrido acético en 40 mls. de acetona. 5 h. de agitación a reflujo.

La evaporación de la acetona deja un aceite pardo denso que destila a 125°C (1-2 mm. de Hg.). Rendimiento, 80 %.

$\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ requiere Sn: 22,67; Cl: 13,54.

Encontrado: Sn: 22,82; Cl: 13,16.

La sustancia se hidroliza con desprendimiento de ClH .

Oxidación de Hg_2Cl_2

1,58 grs. (2,5 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con exceso de Hg_2Cl_2 en 50 mls. de benceno. 5 h. de agitación a reflujo. Recristalizado de tetracloruro de carbono. Rendimiento: 95 %.

$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ requiere: C: 26,95; F: 35,53; Hg: 37,51 P. M.: 535.

Encontrado: C: 25,24; F: 35,73; Hg: 37,57; P. M.: 507 (0,77 %), 517 (1,74 %) en benceno.

Todas las propiedades de esta sustancia coinciden con las de una muestra original (23).

Oxidación de $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$

2,47 grs. (4,0 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,98 grs. (4,0 mmol) de $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ (24) en 60 mls. de benceno. 3 h. de agitación a reflujo. Recristalizado de etanol. Rendimiento: 87 %.

$\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)$ requiere: C: 43,47; H: 1,82; F: 22,92; Cl: 4,28; Au: 23,77; P. M.: 829.

Encontrado: C: 43,23; H: 2,20; F: 22,83 Cl: 4,23; Au: 23,91; P. M.: 773 (0,92 %), 798 (1,58 %) en benceno.

La sustancia es estable al aire, pero descompone en parte por prolongado calentamiento en disolución depositando oro; es soluble en benceno, cloroformo, acetona y tetracloruro de carbono; menos en etanol y metanol, muy poco soluble en éter de petróleo e insoluble en agua.

Reducción de $\text{cis-AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)$

A una disolución de 0,52 grms. (0,62 mmol) de $\text{cis-AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)$ en 15 mls. de etanol caliente se añaden gota a gota 0,4 mls. (exceso) de hidrato de hidracina disuelto en etanol.

La disolución se enturbia y simultáneamente se desprende nitrógeno. Una vez filtrada se evapora el disolvente y el sólido que resulta se recristaliza en etanol y se seca a vacío. Rendimiento: 92 %.

$\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)$ requiere: C: 46,02; H: 2,41; F: 15,17; Au: 31,45; P. M.: 626,5.

Encontrado: C: 45,87; H: 2,62; F: 15,43; Au: 31,54; P.M.: 625 (0,85 %), 628 (1,33 %) en benceno.

El sólido es estable al aire, pero descompone depositando oro metálico cuando su disolución en etanol se calienta a ebullición. La sustancia es soluble en cloroformo, tetracloruro de carbono, acetona, benceno, piridina y dimetilformamida, es menos soluble en metanol y etanol; poco soluble en éter de petróleo e insoluble en agua.

Oxidación de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

1,24 grs. 2,0 mmol de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,28 grs. (2,0 mmol) de $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (25) en 40 mls. de benceno. 15 min. de agitación en baño de agua. Recristalizado de cloroformo-etanol. Rendimiento: 83 %.

$\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 62,85; H: 3,30; F: 20,71; Ni: 6,40; P. M.: 917,3.

Encontrado: C: 62,22; H: 3,43; F: 21,59; Ni: 6,28; P. M.: 896 (0,82 %), 876 (1,37 %) en benceno.

El complejo presenta las mismas propiedades y espectro I. R. que una muestra original (12).

Oxidación de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

0,62 grs. (1,0 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,15 grs. (1,0 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (9) en 40 mls. de benceno. 30 min. de agitación a temperatura ambiente y 30 min. en baño de agua. Recristalizado de cloroformo-etanol. Rendimiento: 60 %.

$\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 59,72; H: 3,13; Pd: 11,05; P.M.: 965,3.

Encontrado: C: 58,52; H: 3,82; Pd: 11,16; P. M.: 912 (0,69 %), 931 (1,12 %) en benceno.

La sustancia es estable al aire y soluble en benceno, cloroformo y acetona; menos soluble en tetracloruro de carbono y etanol e insoluble en éter de petróleo y agua.

Oxidación de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$

0,93 grs. (1,50 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,86 grs. (1,50 mmol) de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ (26) en 40 mls. de benceno. 30 min. con agitación a temperatura inferior a 60°C y 1 h. a reflujo. Recristalizado de cloroformo-etanol. Rendimiento: 72 %.

$\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 54,70; H: 2,87; F: 18,03; Pt: 18,52 M. P.: 1054.

Encontrado: C: 55,14; H: 3,29; F: 17,63; Pt: 18,65; P. M.: 1062 (1,18 %), 1116 (0,92 %) en benceno.

El complejo presenta las mismas propiedades y espectro I. R. que una muestra original (13).

Oxidación de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

1,24 grs. (2,00 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,85 grs. (2,00 mmol) de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (10) en 50 mls. de benceno. 2 h. de agitación a reflujo. Recristalizado de benceno-éter de petróleo. Rendimiento: 70 %.

$\text{RhCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 57,82; H: 3,03; Cl: 3,56; F: 19,05; Rh: 10,32; P. M.: 997.

Encontrado: C: 58,10; H: 3,78; Cl: 3,96; F: 19,46; Rh: 10,65; P. M.: 845 (1,96 %), 787 (0,97 %) en benceno.

La sustancia es razonablemente estable al aire y muy soluble en benceno, cloroformo, diclorometano, y acetona; menos soluble en etanol en el que descompone por calentamiento e insoluble en éter de petróleo, ciclohexano y agua.

Comportamiento químico de $\text{RhCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$

Con Cl H

El complejo no reacciona con cloruro de hidrógeno cuando se burbujea el gas seco por su disolución en cloroformo.

Con CO

El paso de CO a temperatura ambiente por una disolución del complejo en cloroformo produce la aparición inmediata de una coloración amarilla. Una vez filtrada la disolución se evapora a sequedad y el residuo se recrystaliza de cloroformo-etanol.

El complejo obtenido mediante este tratamiento presenta las mismas propiedades y espectro I. R. que una muestra original de $\text{trans-RhCl(CO)(PPh}_3)_2$ (27).

Con Cl₂

El paso de cloro a través de una disolución del complejo en cloroformo caliente produce una intensificación de color. El precipitado que se obtiene por adición de éter de petróleo se trata en disolución en etanol a reflujo, con un exceso de trifenilfosfina, obteniendo cristales de $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ de acuerdo con las propiedades y espectro I. R. que coinciden con los de una muestra original (10).

Oxidación de $\text{trans-RhCl(CO)(PPh}_3)_2$

1,24 grs. (2,0 mmol) de $\text{TlBr(C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,38 grs. (2,0 mmol) de $\text{RhCl(CO)(PPh}_3)_2$ (27) en 50 mls. de benceno. 3 h. con agitación a reflujo. El sólido que se obtiene por evaporación a sequedad de la disolución filtrada se disuelve en cloroformo y se trata a ebullición con una corriente de CO. Se recrystaliza de cloroformo-éter de petróleo. Rendimiento: 72 %.

$\text{Rh(C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 62,78; H: 3,67; F: 11,55; Rh: 12,51; P. M.: 822,6.

Encontrado: C: 62,57; H: 3,91; F: 11,62; Rh: 12,59; P. M.: 820 (0,93 %), 838 (1,15 %) en benceno.

La sustancia es estable al aire y soluble en benceno, cloroformo, acetona, diclorometano, y nitrometano; muy poco soluble en etanol y éter de petróleo e insoluble en agua.

Oxidación de $\text{trans-IrCl(CO)(PPh}_3)_2$

1,24 grs. (2,00 mmol) de $\text{TlBr(C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,56 grs. (2,00 mmol) de $\text{trans-IrCl(CO)(PPh}_3)_2$ en 50 mls. de benceno. 3 h. de agitación a reflujo.

Mediante un tratamiento con CO similar al efectuado anteriormente con el complejo de rodio no se consigue la reducción completa, pero mediante sucesivas recrystalizaciones de cloroformo-etanol se aísla el correspondiente complejo puro de iridio (I). Rendimiento: 73 %.

$\text{Ir(C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 56,64; H: 3,31; F: 10,42; Ir: 21,08; P. M.: 911,9.

Encontrado: C: 56,31; H: 3,62; F: 10,67; Ir: 21,22; P. M.: 926 (0,78 %), 908 (1,43 %) en benceno.

El complejo es estable al aire y soluble en benceno, acetona y cloroformo; menos soluble en etanol y casi insoluble en éter de petróleo.

Oxidación de $[\text{Ni(Diarsina)}_2]\text{Br}_2$

0,93 grs. (1,50 mmol) de $\text{TlBr(C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,18 grs. (1,50 mmol) de $[\text{Ni(Diarsina)}_2]\text{Br}_2$ (11) en 40 mls. de nitrometano. 3 h. de agitación a reflujo. Recrystalizado de nitrometano-etanol. Rendimiento: 72 %.

$[\text{Ni(C}_6\text{F}_5)_2(\text{Diarsina})_2]\text{Br}_2$ requiere: C: 34,17; H: 2,87; As: 26,64; F: 16,90; Br: 14,21; Ni: 5,22.

Encontrado: C: 33,92; H: 3,05; As: 27,16; F: 17,05; Br: 14,46; Ni: 5,16.

El complejo es estable al aire tanto en disolución como en estado sólido; es soluble en acetona y nitrometano; menos soluble en etanol.

Conductividad molar: $158,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (0,40 %) y $135,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (0,25 %) en nitrometano.

Oxidación de $\text{trans-PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

1,24 grs. (2,0 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con 1,40 grs. (2,0 mmol) de $\text{trans-PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (29) en 40 mls. de benceno. 4 h. de agitación a reflujo. Recristalizado de cloroformo-etanol. Rendimiento 88 %.

$\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 55,63; H: 2,92; F: 18,33; Cl: 6,84; Pd: 10,29; M. P.: 1036.

Encontrado: C: 55,35; H: 3,06; F: 17,87; Cl: 6,76; Pd: 10,24; P. M.: 998 (0,98 %), 1032 (1,10 %) en benceno.

El sólido es estable al aire, pero descompone parcialmente por prolongado calentamiento en disolución con reducción a $\text{trans-PdCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$.

Es soluble en benceno, cloroformo y acetona e insoluble en metanol, etanol, éter de petróleo y agua.

Comportamiento químico de $\text{Pd Cl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$

Con Cl_2

El paso de cloro por una disolución del complejo en cloroformo produce la aparición de una intensa coloración roja y de la disolución se obtiene, por adición de éter de petróleo, un precipitado que tratado a reflujo con un exceso de trifenilfosfina en etanol y recristalizado da un sólido cristalino cuyas propiedades y espectro I. R. coinciden con los de una muestra original de $\text{trans-PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (29).

Con ClH

El paso de ClH gas por una disolución caliente del complejo en cloroformo no produce transformación alguna.

Con PPh_3

1,04 grs. (1,0 mmol) del complejo con 0,61 grs. (3,5 mmol) de trifenilfosfina se hierven a reflujo durante 1/2 hora en 25 mls. de cloroformo. La disolución se decolora. El residuo obtenido al evaporar a sequedad se recristaliza de cloroformo-etanol. Rendimiento: 90 %.

$\text{PdCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 60,50; H: 3,62; Cl: 4,25; F: 11,39; Pd: 12,79; P. M.: 834.

Encontrado: C: 59,44; H: 4,12; Cl: 4,42; F: 11,84; Pd: 12,45; P. M.: 831 (1,16 %), 799 (0,78 %) en benceno.

El complejo es estable al aire; es soluble en benceno, cloroformo, acetona y diclorometano, casi insoluble en etanol e insoluble en agua.

Con N_2H_4

La adición de exceso de una disolución al 1 % de hidrato de hidracina en alcohol sobre una disolución de 0,5 grs. del complejo en 25 mls. de etanol caliente, produce desprendimiento de nitrógeno y enturbiamiento de la disolución. Después de evaporar a sequedad, el residuo se recristaliza de cloroformo-etanol para obtener el mismo complejo de paladio (II) que resulta en la reacción anterior.

Oxidación de $\text{cis-PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

1,24 grs. (2,00 mmol) de $\text{TlBr}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ con una suspensión de 1,58 grs. (2,00 mmol) de $\text{cis-PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30) en 50 mls. de benceno, se calientan a reflujo hasta que se obtiene una disolución transparente que se evapora a sequedad.

Este residuo que contiene «platino-talio» presenta un comportamiento químico análogo al descrito anteriormente para el órgano-complejo de paladio (IV).

Así, el tratamiento con N_2H_4 o PPh_3 procede con deposición de TlBr y conduce a la preparación de un sólido cristalino cuyas propiedades y espectro I. R. coinciden con los de una muestra original de $\text{trans-PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (13).

El tratamiento con cloro del residuo «platino-talio» en cloroformo conduce al mismo resultado que la reacción realizada sobre $\text{trans-PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$.

En ambos casos se obtiene una disolución amarilla que llevada a sequedad da un residuo que se recristaliza de cloroformo-etanol, como el tricloro-organocomplejo de platino (IV). Rendimiento: 90 %.

$\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2$ requiere: C: 50,78; H: 3,05; F: 9,56; Cl: 10,71; Pt: 19,65; P. M.: 993,2.

Encontrado: C: 49,94; H: 3,44; F: 9,66; Cl: 10,92; Pt: 19,63; P. M.: 1014 (0,78 %). 1004 (1,37 %) en benceno.

El compuesto es estable al aire y soluble en benceno, cloroformo, diclorometano y acetona; muy poco soluble en etanol e insoluble en éter de petróleo y agua.

Análisis.

Talio fue determinado volumétricamente después de su reducción al estado talioso mediante valoración con yoduro potásico en las condiciones de Andrew (31); mercurio, por gravimetría en forma de $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{HgI}_4)$ (31); oro, por gravimetría en su estado metálico mediante precipitación con hidracina (31); níquel y paladio por gravimetría con dimetilgloxima (31); los otros metales del grupo del platino fueron pesados en su estado metálico, mediante combustión de la muestra en atmósfera de hidrógeno hasta peso constante.

Cloruro y bromuro fueron determinados quemando una muestra en matraz cerrado conteniendo una disolución alcalina y valorando entonces con nitrato mercurioso 0,01 M en presencia de indicadores de adsorción (32). Carbono e hidrógeno fueron valorados por el método standard de combustión; flúor y arsénico fueron determinados por Dr. A. Bernhardt, Mülheim (Alemania).

Conductividad.

Las medidas de conductividad fueron realizadas a 20°C. con un puente de conductividad Wayne-Kerr, modelo B 221, utilizando una célula standard con electrodos platina-dos. La constante de la célula se midió con una disolución M/1000 de cloruro potásico. Las medidas se hicieron inmediatamente después de preparar las disoluciones en nitrometano AnalaR.

Espectros infrarrojos.

Los espectros I. R. fueron tomados en Nujol con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 225.

Susceptibilidad magnética.

Las medidas de susceptibilidad se realizaron por el método de Gouy usando un tubo previamente calibrado con $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$.

Peso molecular.

Las medidas de peso molecular se hicieron a 25°C , con un osmómetro Mechrolab modelo 301 A, utilizando benceno AnalaR.

BIBLIOGRAFIA

1. R. S. NYHOLM, P. ROYO, Chem. Comm. 421 (1969).
2. A. N. NESMEYANOV, A. E. BORISOV, N. V. NOVIKOVA, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk. 644 (1959). [Chem. Abst. 21626g, (1959)].
3. G. B. DEACON, J. C. PARROTT, J. Organomet. Chem. 22, 287 (1970).
4. G. B. DEACON, J. C. PARROT, J. Organomet. Chem. 17, P. 17 (1969).
5. L. G. CARPENTER, M. J. FORD-SMITH, R. P. BELL, R. W. DODSON, Disc. Faraday Soc. 29, 92 (1960).
6. G. B. DEACON, J. H. S. GREEN, R. S. NYHOLM, J. Chem. Soc. 3411 (1965).
7. R. W. BAKER, P. PAULING, Chem. Comm. 745 (1969).
8. J. P. BIRK, A. L. PICKARD, J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 90, 4991 (1968).
9. S. TAKAHASHI, K. SONOGASHIRA, N. HAGIHARA, J. Chem. Soc. Japan, 87, 610 (1966). [Chem. Abst. 65, 14485e (1966)].
10. J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG, G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1711 (1966).
11. R. S. NYLHOLM, J. Chem. Soc. 2061 (1950).
12. J. R. PHILLIPS, D. T. ROSEVEAR, F. G. A. STONE, J. Organomet. Chem. 2, 455 (1964).
13. D. T. ROSEVEAR, F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. 5275 (1965).
14. P. L. GOGGIN, R. J. GOODFELLOW, J. Chem. Soc. (A) 1462 (1966).
15. F. A. COTTON, J. A. MCCLEVERTY, J. Organomet. Chem. 4, 490 (1965).
16. J. M. WILFORD, F. G. A. STONE, Inorg. Chem. 4, 389 (1965).
17. R. B. KING, M. B. BISNETTE, J. Organomet. Chem. 2, 34 (1964).
18. A. G. MASSEY, E. W. RANDALL, D. SHAW, Chem. Ind. 1244 (1963).
19. J. A. J. THOMPSON, W. A. G. GRAHAM, Inorg. Chem. 6, 1875 (1967).
20. M. CORDEY-HAYES, J. Inorg. Nuc. Chem. 26, 2306 (1964).
21. D. STEELE, T. R. NANNEY, E. R. LIPPINCOTT, Spectrochim. Acta 22, 849 (1966).
22. D. A. LONG, D. STEELE, Spectrochim. Acta 19, 1955 (1963).
23. R. D. CHAMBERS, G. E. COATES, J. G. LIVINGSTONE, W. K. R. MUSGRAVE, J. Chem. Soc. 4367 (1962).
24. LEVI-MALVANO, Atti Accad. naz. Lincei, 17, 857 (1908).
25. J. D. ROSE, F. S. STATHAM, J. Chem. Soc. 69 (1950).
26. L. MALATESTA, C. CARIELLO, J. Chem. Soc. 2323 (1958).
27. J. CHATT, B. L. SHAW, J. Chem. Soc. (A) 1437 (1966).
28. J. P. COLLMAN, J. W. KANG, J. Am. Chem. Soc. 89, 844 (1967).
29. J. CHATT, F. G. MANN, J. Chem. Soc. 5275 (1965).
30. K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. 229, 225 (1936).
31. VOGEL, *Quantitative inorganic analysis*, 2.^a ed. Longmans-Green (1951).
32. D. C. WHITE, Microchim. Acta 449 (1961).

BINUCLEAR COMPOUNDS OF NICKEL (II) MONOTHIOCARBOXILATES. I. ON THE POSSIBILITY OF NICKEL - NICKEL BONDS

BY

L. A. ORO, F. GÓMEZ BELTRÁN, P. LAHUERTA PEÑA
Departamento de Química Inorgánica

AND

D. GONZÁLEZ ALVAREZ, L. GARCÍA FABIÁN
Departamento de Física Fundamental

Centros Coordinados con el C. S. I. C., Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

Monothiocarboxilate complexes with the molecular formulas $Ni_2(R-COS)_4 \cdot C_2H_5OH$ and $Ni_2(R-COS)$ ($R = CH_3, C_6H_5$) have been studied. The magnetic properties of these compounds suggest that a nickel-nickel bond exists.

X-ray structure determinations on some binuclear Ni(II) compounds reveal the existence of short distances between the nickel atoms, and a nickel-nickel bond has been suggested. (1, 2, 3, 4).

In particular $Ni_2(C_6H_5-COS)_4 \cdot (C_2H_5OH)$ has a bridging acetate cage structure in which the distance between the two nickel atoms is 2.49-2.50 Å (2,5). This is about the same as in metallic nickel (6). In the X-ray analysis the two intersecting rings bridging the nickel atoms appear to be twisted in order to permit such a close separation, and so Bonamico et al. (2) propose the existence of a metal-metal bond. Moreover, the magnetic moment found by Melson et al. (7) for this compound and the similar $Ni_2(CH_3-COS)_4 \cdot C_2H_5OH$ are about 2.3 M.B./nickel ion, which they explain considering that one of the nickel ions is paramagnetic and pentacoordinated (four oxygens from the thiocarboxilate anions and one from the ethanol, situated in the apex) while the other one is diamagnetic and square-planar coordinated (four sulphurs from the thiocarboxilate anions). Melson et al. (7) do not allow for the possibility of some nickel-nickel bond. These authors bring forward as proof of their explanation the visible and ultra-violet spectra of the compounds obtained with samples mounted on filter paper. Anyhow some criticism of these data could be made because: i) In spite of having carried out spectra in solid phase and in solutions of various concentrations we have failed to reproduce the bands described as shoulders by Melson et al. (7), ii) The bands proposed for one Ni^{++} ions in a pentacoordinated environment of five oxygens lead to a value for Dq of 1.2 kK. This value is too high since it ought to be of the same magnitude as that for NiO_6 octahedral chromophores (8) which is about 0,84 kK (9, 10, 11).

Along with the aforesaid alcoholated compound we have also prepared plain thiobenzoates and thioacetates of nickel (II) by two different methods. First, by direct reaction of adequate reagents in inert solvents and, second, by removing the ethanol from the alcoholated compounds by heating them to 80° C in high vacuum. The powder diffraction

diagrams for both kinds of compounds of each chemical are the same. From this fact we infer that the proposed bridging acetate cage structure remains on dealcoholation and therefore that one nickel is surrounded by four oxygens and the other by four

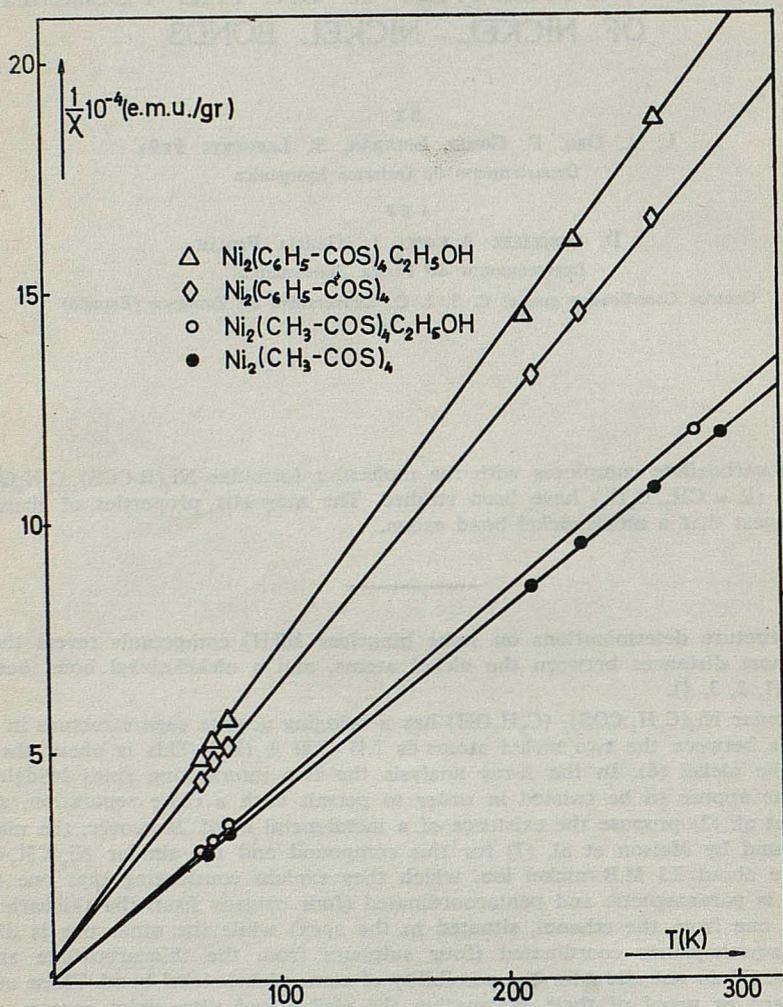


FIG. 1

sulphurs. We have also proved the general existence of dimeric structures by determining the molecular weights by cryoscopy and osmometry. Moreover, the magnetic susceptibility measurements (Fig. 1) carried out in the 65-300° K range give a magnetic moment (Table I) also compatible with two unpaired electrons per dimeric unit.

TABLE I
MAGNETIC DATA

Compound	μ_{eff} (B.M./nickel ion)	θ (K)
$Ni_2(C_6H_5-COS)_4 \cdot C_2H_5OH$	1.99	7.0
$Ni_2(C_6H_5-COS)_4$	2.07	7.4
$Ni_2(CH_3-COS)_4 \cdot C_2H_5OH$	2.10	3.5
$Ni_2(CH_3-COS)_4$	2.04	3,6

The explanation proposed by Melson et al. (7) accounts for the magnetic moments of the alcoholated thiocarboxilates in the indicated range of temperatures. Accepting the same explanation for the compounds without alcohol, we must admit the existence of a full paramagnetic nickel ion in the square-planar environment determined by four oxygens situated at distances of about 2 Å. The possibility of such a kind of square-planar paramagnetic Ni(II) compound is only possible when the equatorial ligands are very strong π donors (12, 13) but this is not here the case.

All these facts strengthen the possibility that a nickel-nickel exists. So Cotton et al. (14) suggest that «strong M-M bonds may be important in the chemistry of the metals of the first transition series as well as for the heavier metals.» In fact, there are magnetic proofs of nickel-nickel interactions in some binuclear compounds (15, 16) and therefore in the case of the nickel thiocarboxilates we can admit the existence of a nickel-nickel bond which would cause the pairing of one spin in each nickel ion leaving the other ones unpaired and capable of magnetic contributions.

Consequently with these assumption using the Figgis and Martin calculations (17) for binuclear clusters with $S = \frac{1}{2}$, we could expect magnetic transitions for these compounds in the temperature range of 1 up to 20 K according to the θ values obtained ($T_c = 1.62 \theta$).

This suggestion will be clarified by magnetic susceptibility and heat capacity measurements at low temperatures and we are engaged in making these measurements.

Experimental

Preparation of the compounds

$Ni_2(C_6H_5COS)_4 \cdot C_2H_5OH$: Reaction between sodium thiobenzoate and nickel chloride in a ethanolic solution.

$Ni_2(C_6H_5-COS)_4$: Reaction between sodium thiobenzoate and nickel chloride in water.

$Ni_2(CH_3-COS)_4 \cdot C_2H_5OH$: Reaction between thioacetic acid and nickel acetate in a ethanolic solution.

$Ni_2(CH_3-COS)_4$: Prepared by repeated recrystallizations of the alcoholated compound in chloroform*.

The color of all the compounds is dark-red, and the analytical data are shown in Table II.

* Also prepared by removing the ethanol from the alcoholated compounds by heating to 80°C in high vacuum.

TABLE II
ANALYTICAL DATA

Compound	Ni		C		H	
	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$...	16.61	16.50	50.62	50.58	3.66	3.66
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4$	17.94	17.64	49.30	50.60	3.23	3.01
$\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{-COS})_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$...	25.53	25.33	25.13	25.89	3.90	3.88
$\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{-COS})_4$	28.38	28.12	21.77	22.99	3.13	2.87

Physical Measurements

The molecular weights of the plain compounds reveal its existence as a dimer in solution (Table III). The dimeric structure of the alcoholated compounds has been previously described (5), (7).

TABLE III
MOLECULAR WEIGHTS

Compound	Calcd.	Found	Method
$\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{-COS})_4$	416	417	Osmometric** (Chloroform)
$\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{-COS})_4$	416	424	Cryoscopic (Dioxane)
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4$	666	684	Cryoscopic (Naftalene)

Powder patterns were recorded using a Philips 1050/25 rotating sample camera with Cu $K\alpha$ radiation.

The magnetic susceptibilities were determined on a Faraday balance (18) in the 65-300° K range. The corresponding diamagnetic corrections were calculated using the Pascal constants (19) and the data were fitted by «least squares» to a Curie-Weiss law of the type $\chi = C/(T + \theta)$.

The spectra in the range 8.300-4.000 cm^{-1} were recorded in a Beckman D. U. spectrophotometer. For the range 4.000-10.000 cm^{-1} we used a Perkin-Elmer 125 spectrophotometer. We have found only definite bands in the ultraviolet part of the spectra.

Acknowledgement

We are grateful to Professor R. Usón (Universidad de Zaragoza) for helpful discussions and to Professor J. van den Handel and Dr. Z. Dokoupil (Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden, The Netherlands) for accepting our plan of magnetic susceptibility and heat capacity measurements at low temperatures. The authors thank the assistance of F. J. Tejel. We are grateful to the Fondo para el Fomento de la Investigación (Research Development Found) for financial support.

** Hitachi-Perkin Elmer 115 vapor pressure osmometer.

REFERENCES

- (1) M. CORBETT and B. F. HOSKINS, *Chem. Commun.*, 1602 (1968).
- (2) M. BONAMICO, G. DESSY and V. FARES, *Chem. Commun.*, 697 (1969).
- (3) M. BONAMICO, G. DESSY and V. FARES, *Chem. Commun.*, 1107 (1969).
- (4) A. C. VILLA, A. G. MANFREDOTTI, M. NARDELLI and C. PELIZZI, *Chem. Commun.*, 1322 (1970).
- (5) G. A. MELSON, P. T. GREENE and R. F. BRYAN, *Inorg. Chem.* 9, 1116 (1970).
- (6) L. E. SUTTON, *Chem. Soc. Special Publ.*, Nos. 11 and 18, 1958 and 1965.
- (7) G. A. MELSON, N. P. GRAWFORD and B. J. GEDDES, *Inorg. Chem.* 9, 1123 (1970).
- (8) (a) M. CIAMPOLINI, *Inorg. Chem.*, 5, 35 (1956); (b) M. CIAMPLINI, *Struct. Bond.* 6, 52 (1969).
- (9) (a) $10Dq$ for octahedral Ni $(CH_3-COO)_2$: 8.4 kK (10); (b) $10Dq$ for octahedral Ni $(C_6H_5-COO)_2$: 8.5 kK (11).
- (10) D. A. EDWARDS and R. N. HAYWARD, *Can. J. Chem.*, 46, 3443 (1968).
- (11) L. A. ORO and F. J. TEJEL, unpublished data.
- (12) J. C. DONINI, B. R. HOLLEBONE and A. B. P. LEVER, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6455 (1971).
- (13) D. P. GRADDON and G. M. MOCKLER, *Aust. J. Chem.*, 20, 21 (1967); *ibid.*, 21, 907 (1968).
- (14) F. A. COTTON, B. G. DE BOER, M. D. LA PRADE, J. R. RIPAL, D. A. UCKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2927 (1970).
- (15) P. W. BALL and A. B. BLAKE, *J. Chem. Soc.* 1415 (1969).
- (16) J. CHARALAMBOUS, M. J. FRAZER and F. B. TAYLOR, *Chem. Commun.*, 921 (1969).
- (17) B. N. FIGGIS and R. L. MARTIN, *J. Chem. Soc.*, 3837 (1956).
- (18) F. GÓMEZ BELTRÁN and S. ALVAREZ PÉREZ, *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 22, 151 (1967).
- (19) A. EARNSHOW, *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press., London (1968), p. 7.

VOLUMENES DE EXCESO DEL ALCOHOL BUTILICO TERCIARIO EN DISOLVENTES NO POLARES

P O R

S. OTÍN, M. GRACIA y C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química-Física. Universidad de Zaragoza

Abstract

In order to contribute to the interpretation of the singular behaviour of t-butanol, it was undertaken the thermodynamic study of the binary systems t-butanol with isooctane, carbon tetrachloride or benzene. The measured property was the excess volume at 30,40 and 50°C, by either of the methods pycnometric or dilatometric. The V^E -composition curves show an infrequent symmetry with alcoholic solutions, that cannot attributed to hydrogen bond breaking. The observed difference between the behaviour of t-butanol + isooctane and t-butanol + benzene (or carbon tetrachloride) is supposed to be principally due to the contribution of terbutyl-chlor and terbutyl-benzene contacts.

Introducción

Dentro de la gran atención recibida en los últimos años por las sustancias asociadas desde el punto de vista termodinámico, han sido las mezclas con componentes alcohólicos las que han sido objeto de un estudio preferente e intensivo. De entre los alcoholes, el alcohol butílico terciario ha recibido especial atención por su comportamiento anormal con respecto a los otros alcoholes, aun cuando no existe una concordancia clara en los resultados ni en su interpretación.

U. Liddel y E. Becker (1) han empleado la espectroscopía infrarroja en el estudio de soluciones de terbutanol en Cl_4C , obteniendo el valor de $4,8 \pm 1,1$ kcal. para la energía del enlace de hidrógeno en la formación de dímeros. Utilizando la misma técnica experimental, Hoffman (2) da el valor de $5,3 \pm 0,5$ cal. para la formación del polímero. Von W. Storek y H. Kriegsmann (3) estudian por resonancia magnética nuclear la autoasociación del alcohol butílico terciario en benceno y tetracloruro de carbono, y concluyen la formación de trímeros cíclicos, con un valor de 5 kcal./mol (Cl_4C) y 3 kcal./mol (benceno) para la energía del enlace de hidrógeno. C. P. Smyth y R. W. Dornte (4) estudiaron el comportamiento del terbutanol desde el punto de vista de sus propiedades dieléctricas.

Asimismo, este alcohol ha sido objeto de estudio desde el punto de vista termodinámico. Prigogine y Desmyter (5) determinaron las presiones de vapor del terbutanol en tetracloruro de carbono y ciclohexano, y B. Allen, S. Lingo y Felsing (6) lo hicieron con soluciones bencénicas. Sin embargo, en ningún caso se ha hecho un tratamiento completo de las curvas de presiones de vapor ni de las de entalpías libres de exceso. Deter-

minaciones de entalpías de exceso del terbutanol en benceno han sido realizadas por K. Sonskowska-Kehiaian y W. Wóyciki (7), pero sus resultados vienen afectados de un error superior al 5 %, debido a que en su método experimental no se evita la presencia de la fase vapor. Los resultados experimentales fueron tratados desde el punto de vista de la teoría de las soluciones asociadas de H. Kehiaian (8) y según el modelo de Mecke-Kempter (9), con resultado negativo. W. Recko (10) determinó los volúmenes de exceso del sistema benceno-terbutanol, pero sus resultados no parecen muy precisos. I. Brown, W. Fock y F. Smith (11), en un estudio de alcoholes normales y ramificados en benceno y n-hexano, determinaron la entalpía de exceso y entalpía libre de exceso del alcohol butílico terciario en benceno y n-hexano, pero el modelo que proponen para explicar cualitativamente los cambios que tienen lugar en las propiedades de las soluciones en función de la composición, temperatura, disolvente y estructura del alcohol, adolece de simplificaciones excesivas en el caso de alcoholes ramificados, por lo que no es satisfactorio para el caso del terbutanol.

En resumen, a pesar de la atención recibida, no se ha llegado a una interpretación inconcusa del comportamiento anormal del terbutanol con respecto a otros alcoholes.

En el presente trabajo se han estudiado los sistemas formados por el terbutanol y tres líquidos no polares con distintas características: uno, el isoocetano, con una ramificación similar a la parte alifática del alcohol; otro, el tetracloruro de carbono, considerado como disolvente inerte, y, finalmente, el benceno, con un sistema de electrones π que puede actuar como «acceptor» protónico e interferir, por tanto, acusadamente la autoasociación del terbutanol. La magnitud termodinámica estudiada ha sido el volumen de exceso, y su determinación se ha llevado a cabo a tres temperaturas.

El presente estudio termodinámico del alcohol butílico terciario se completará con otro posterior referente a las entalpías de exceso de los tres sistemas indicados, a las mismas temperaturas.

Parte experimental

A) Líquidos.

Los productos utilizados fueron: Benceno «Merck» para análisis Isoocetano «Carlo Erba» para cromatografía, tetracloruro de carbono «Merck» (p. a.) y terbutanol «Merck». El benceno fue sometido a un proceso de purificación, consistente en una destilación fraccionada en columna de relleno y tres sucesivas cristalizaciones. El alcohol butílico terciario (cuya pureza se comprobó por cromatografía gaseosa), sometido a un proceso de purificación similar, no mejoró sus constantes físicas. Las constantes físicas determinadas para el tetracloruro de carbono e isoocetano demostraron que ambos productos eran de una pureza suficiente para nuestros fines, por lo que no fueron sometidos a proceso de purificación alguno.

En la Tabla I se consignan las densidades e índices de refracción hallados por nosotros para todas las sustancias, juntamente con los datos recogido de la bibliografía.

TABLA I

Componente	Densidad a 30°C		$n_D^{25^\circ C}$	
	Experimental	Bibliografía	Experimental	Bibliografía
Benceno	0,86818	0,86825 (12)	1,49860	1,49792 (12)
Cl ₄ C	1,57463	1,57456 (12)	1,45723	1,45704 (12)
Isoocetano	0,68390	0,6837 (13)	1,38913	1,38915 (13)
Terbutanol	0,77574	0,77620 (13)	1,38305 (29,6°C)	1,38235 (14) (30°C)

B) Volumen de exceso.

En la determinación de los volúmenes de exceso de las mezclas estudiadas, se han seguido los dos métodos existentes para tal fin: a) método picnométrico (utilizado en el estudio del sistema terbutanol-benceno), y b) método dilatométrico.

a) Método picnométrico

El método picnométrico consiste, como se sabe, en la determinación experimental de densidades del sistema en todo el dominio de composiciones, y el cálculo consiguiente del volumen de exceso como desviación del volumen del sistema al comportamiento ideal.

La composición de las mezclas de benceno y terbutanol empleadas ha sido determinada por medidas de su índice de refracción, ya que el llenado del picnómetro en las medidas de densidad se realizó bajo vacío, y el cálculo de la composición de la mezcla por pesada implicaría errores debido a la desigual evaporación de los componentes y a la consiguiente variación de su fracción molar en aquella. Los índices de refracción se midieron con un refractómetro Zeiss, de prismas intercambiables, operando con luz monocromática de sodio, con una imprecisión de $\pm 0,00001$. Hallando el índice de refracción de una serie de mezclas de benceno y terbutanol, de composición conocida por pesada, se construyó una curva de calibrado «índice de refracción-fracción molar de benceno», que se utilizó en las determinaciones posteriores para saber la composición de la mezcla objeto de estudio.

En la determinación de densidades se ha seguido una técnica experimental propuesta por T. Batuecas (15). El picnómetro, con una capacidad de 28,5 c. c. está provisto de una llave soldada a través de la cual puede evacuarse a fondo o ser llenado bajo vacío en una instalación montada al efecto. Las pesadas del picnómetro (previamente calibrado a las temperaturas experimentales con agua bidestilada y recientemente hervida) se hicieron en una balanza Mettler B5C1000, con carga máxima de 1000 g. y límite de precisión de $\pm 0,1$ mg., y en todas las pesadas se introdujeron las debidas correcciones (de pesas al vacío, del espacio perjudicial y del empuje del picnómetro). La precisión alcanzada con esta técnica picnométrica, en nuestras medidas de densidad, fue de $\pm 0,00001$ g./cm.³.

b) Método dilatométrico

En las medidas de los volúmenes de exceso por el método dilatométrico se ha empleado la técnica experimental descrita en otro lugar (16).

El dilatómetro se llena, a vacío, con mercurio, que mantiene separados los dos líquidos antes de la mezcla, y se cierra por medio de un capilar previamente calibrado. Un catetómetro «Wild» está enfocado constantemente al menisco de mercurio en el capilar, y sus lecturas antes y después de la mezcla nos permiten calcular el volumen de mezcla.

Resultados

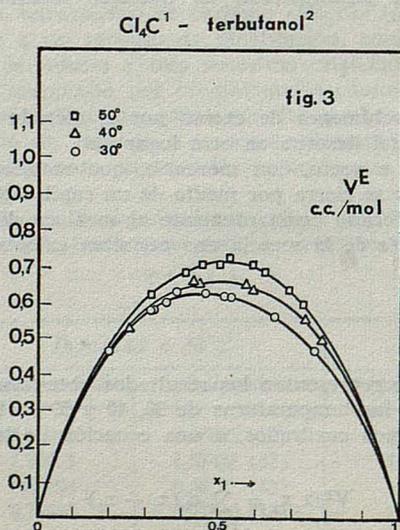
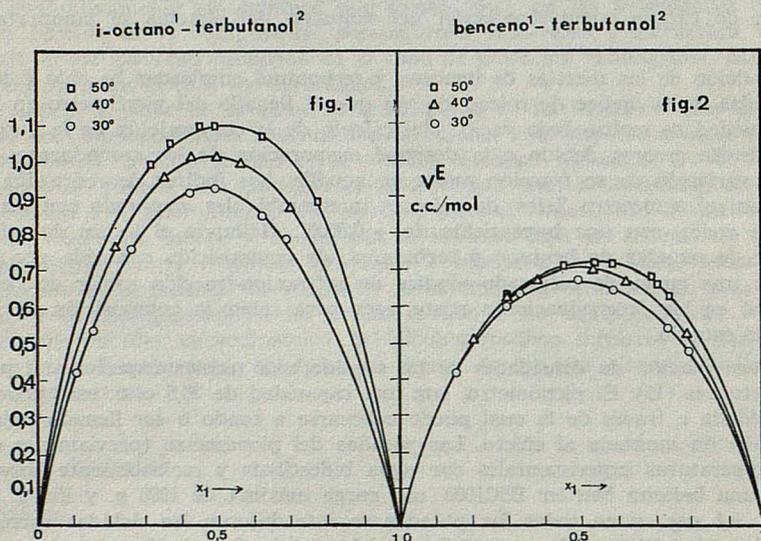
En las figuras 1, 2 y 3 se representan los resultados obtenidos para el volumen de exceso de los tres sistemas a las temperaturas de 30, 40 y 50°C. Los datos experimentales fueron ajustados, por mínimos cuadrados, a una ecuación de la forma:

$$V^B/x_1x_2 = \sum_{i=0}^2 c_i (x_1 - x_2)^i$$

En la tabla II se indican los coeficientes c_1 de las curvas ajustadas, así como la desviación standard en cada caso, obtenida de la expresión:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n-a}}$$

siendo n el número de determinaciones, a el número de coeficientes de la ecuación ajustada y δ_i la desviación absoluta de cada medida.



Sistema	c_0	c_1	c_2	σ c.c./mol
Isooctano - terButanol (30°C) ...	3,6926	-0,2930	0,3857	0,0082
Isooctano - terButanol (40°C) ...	4,0678	-0,1212	0,9376	0,0082
Isooctano - terButanol (50°C) ...	4,3961	+0,2371	2,0713	0,0055
Benceno - terButanol (30°C) ...	2,6873	-0,1158	0,9702	0,0085
Benceno - terButanol (40°C) ...	2,8366	+0,0544	0,8922	0,0150
Benceno - terButanol (50°C) ...	2,8729	+0,2775	1,3761	0,0085
Cl ₄ C - terButanol (30°C) ...	2,4922	-0,2539	0,8274	0,0032
Cl ₄ C - terButanol (40°C) ...	2,6216	-0,0023	1,0040	0,0098
Cl ₄ C - terButanol (50°C) ...	2,8537	+0,1123	0,5624	0,0046

Discusión

Las curvas experimentales del alcohol con los tres líquidos no polares muestran una simetría poco frecuente en sistemas binarios con un componente alcohólico. En los tres sistemas se observa un desplazamiento del máximo, alrededor de $x_1 = 0,5$, hacia mezclas ligeramente ricas en disolvente.

Ottersted y Missen (17) han determinado los volúmenes de exceso, a 30°C, de alcoholes normales con tetracloruro de carbono y las curvas representadas muestran máximo y mínimo en mezclas pobres y ricas en alcohol, respectivamente. Con benceno, el comportamiento es similar (18). Los datos obtenidos por D. R. Cheda (19) en mezclas de alcoholes inferiores de cadena recta con n-hexano y n-heptano, a 25°C, no muestran V^E negativos, y el máximo, cuyo valor oscila entre 0,3 y 0,5 cm³/mol, se encuentra desplazado hacia mezclas pobres en alcohol.

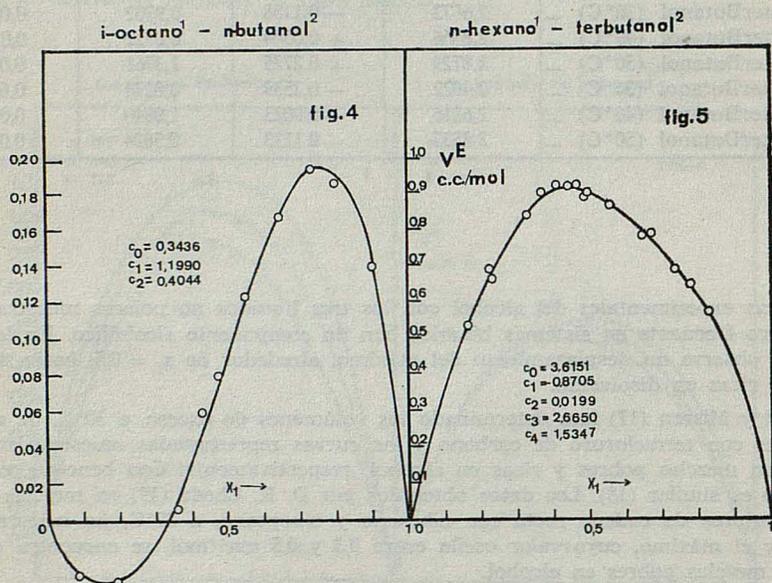
La simetría de las curvas experimentales del terbutanol con los tres disolventes parece indicar que el comportamiento volumétrico de estos sistemas no se debe exclusivamente a la rotura de enlaces de hidrógeno, pero si fuera así, habría que considerar que la fracción en enlaces de hidrógeno que se escinden es la misma en los dos extremos de la escala de fracciones molares.

Tratando de averiguar la influencia que en el volumen de exceso puede tener una molécula tan voluminosa como la de isooctano (volumen molar aproximadamente doble que el del alcohol), hemos medido, a 30°C, dos sistemas auxiliares: n-butanol + isooctano y terbutanol + n-hexano. Los resultados obtenidos se representan en las figuras 4 y 5.

La curva n-butanol + isooctano muestra un comportamiento normal en cuanto se refiere a la posición y altura del máximo. Únicamente es de destacar la región negativa que, en general, se justifica con la posibilidad de que, en esa región, las moléculas del componente no polar se acoplen total o parcialmente en la estructura alcohólica, sin rotura de enlaces de hidrógeno. El sistema terbutanol + n-hexano es comparable al terbutanol-isooctano. En consecuencia, el comportamiento singular de los tres sistemas estudiados habrá que atribuirlo a características del alcohol butílico terciario.

En principio, la dilatación del sistema terbutanol-isooctano podría ser consecuencia de la rotura de enlaces de hidrógeno, que, además, se produciría en la misma proporción en los dos extremos de la escala de fracciones molares. Sin embargo, el elevado coeficiente de temperatura del volumen de exceso, así como el desplazamiento hacia mezclas ligeramente pobres en alcohol, nos inclina a admitir la existencia de una contribución negativa sensible a la temperatura; la causa de esta contribución la atribuimos a que, a las temperaturas experimentales, la estructura del alcohol debe ser lo suficiente-

mente rígida para que se encuentren inhibidos contactos alifático-alifático, que existirían en una estructura más desordenada y, en consecuencia, la rotura de enlaces de hidrógeno irá acompañada de un efecto paralelo (efecto de red) por aparición de nuevos contactos alifáticos (inhibido en el alcohol)-disolvente. Esta contribución negativa será menos importante en el caso del tetracloruro de carbono y menor todavía con el benceno, por la menor energía de los correspondientes contactos, lo que parece estar de acuerdo con la menor influencia de la temperatura en este sentido.



En las figuras 4 y 5 se indican los coeficientes c_i que ajustan los datos experimentales a una ecuación de la forma:

$$V^E/x_1 x_2 = \sum_{i=0}^4 c_i (x_1 - x_2) \sum_{i=0}^4 c_i (x_1 - x_2)^i$$

Los volúmenes de exceso de mezclas de alcohol y benceno (o Cl_4C) son unos $0,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (en el máximo) inferiores a los del sistema terbutanol + isooctano. Teniendo en cuenta que los volúmenes de exceso del Cl_4C y benceno con neopentano (igual estructura que el radical butilo terciario) son, en la mezcla equimolecular, iguales a $-0,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (20), la diferencia experimental observada entre los volúmenes de exceso del sistema terbutanol + isooctano, de una parte, y del terbutanol + benceno o tetracloruro de carbono, de otra, la consideramos debida a la contribución de los contactos terbutilo-cloro y terbutilo-benceno. En este sentido, la contribución al volumen de exceso de las interacciones específicas OH-Cl y $\text{OH-}\pi$ será pequeña.

BIBLIOGRAFIA

- 1) U. LIDDEL y E. D. BECKER, *Spectrochimica*, 70, 10 (1957).
- 2) E. G. HOFFMANN, *Phys. Chem.* B-1943, 53, 179.
- 3) VON W. STOREK y H. KRIEGSMANN, *Berichte der Bunsengesellschaft*, 72 (6), 706 (1968).
- 4) C. P. SMYTH y R. W. DORNT, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 545 (1931).

EXCESO DEL ALCOHOL BUTILICO TERCIARIO EN DISOLVENTES NO POLARES

- 5) I. PRIGOGINE y A. DESMYTER, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1137 (1951).
- 6) B. ALLEN, S. LINGO y W. FELSING, *J. Phys. Chem.*, 43, 425 (1939).
- 7) K. SONSKOWSKA-KEHIAIAN y W. WOYCICKI, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chi.*, XIII, 9, 649 (1965).
- 8) H. KEHIAIAN y K. SONSKOWSKA-KEHIAIAN, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chi.*, XII, 6, 433 (1965).
- 9) H. KEHIAIAN, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chi.*, 12, 567 (1964).
- 10) W. RECKO, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chi.*, 13, 665 (1965).
- 11) I. BROWN, W. FOCK y F. SMITH, *J. Chem. Thermodynamics*, 1, 273 (1969).
- 12) TIMMERMANS: *Physicochemical constants of pure organic compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1965.
- 13) TIMMERMANS: *Physicochemical constants of pure organic compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1950.
- 14) WEISSBERGER: *Organic Solvents*, Second Edition. Interscience, 1955.
- 15) T. BATUECAS y F. L. CASADO, *Bol. Univ. Santiago*. Oct.-Nov. 1935; *J. Chem. Phys.*, 33, 41, 193 (1936).
- 16) C. GUTIÉRREZ LOSA y M. GRACIA, *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, XXVI (1), 101, 1971.
- 17) J. A. OTTERSTED y R. W. MISSEN, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 879 (1962).
- 18) J. S. ROWLINSON: *Liquids and Liquid Mixture* (Butterworths Scientific Publications, 1959), págs. 178-179.
- 19) D. RODRÍGUEZ CHEDA, *Tesis*, Madrid, 1969.
- 20) J. S. ROWLINSON: *Liquids and Liquid Mixtures* (Butterworths Scientific Publications, 1959), págs. 146 y 151.