

## Tesis de Posgrado

# Ensayo de halogenimetría : dos nuevos procedimientos para la separación y el dosaje volumétrico del cloro, bromo y yodo

Sanchez, Juan A.

1909

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Sanchez, Juan A.. (1909). Ensayo de halogenimetría : dos nuevos procedimientos para la separación y el dosaje volumétrico del cloro, bromo y yodo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0058\\_Sanchez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0058_Sanchez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Sanchez, Juan A.. "Ensayo de halogenimetría : dos nuevos procedimientos para la separación y el dosaje volumétrico del cloro, bromo y yodo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1909.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0058\\_Sanchez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0058_Sanchez.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

*Gesis 58*

6518 78

ENSAYO DE HALOGENIMETRIA



*Al ilustrado profesor doctor Angel Gallardo.*

*Respetuoso homenaje de Galis 58*

*Julio 18/1909*

# ENSAYO DE HALOGENIMETRIA

*U. Malabr. 2467*

**DOS NUEVOS PROCEDIMIENTOS**

PARA LA

**SEPARACIÓN Y EL DOSAJE VOLUMÉTRICO**

DEL

**CLORO, BROMO Y IODO**

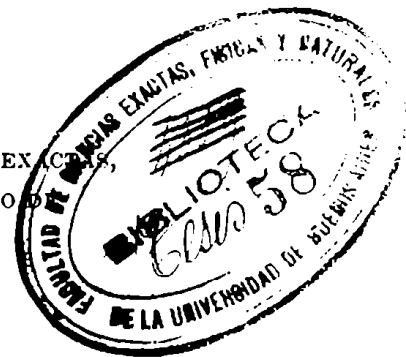
TESIS PRESENTADA Á LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,  
FÍSICAS Y NATURALES, PARA OPTAR AL GRADO DE

**Doctor en Química**

POR

**JUAN A. SÁNCHEZ**

Químico Director de Sección del Laboratorio del Ministerio de Agricultura,  
Farmacéutico de la Universidad de Buenos Aires,  
Miembro de la «Société Chimique de France»,  
Adscripto á la cátedra de química analítica y toxicológica  
en la Facultad de Ciencias Médicas



**BUENOS AIRES**

«LA SEMANA MÉDICA» — IMPRENTA DE OBRAS DE EMILIO SPINELLI

737 — CALLAO — 737

1909

PADRINO DE TESIS

ACADÉMICO, DOCTOR ATANASIO QUIROGA



A MIS PADRES Y A LOS MIOS



AL SEÑOR INGENIERO

DON OTTO KRAUSE

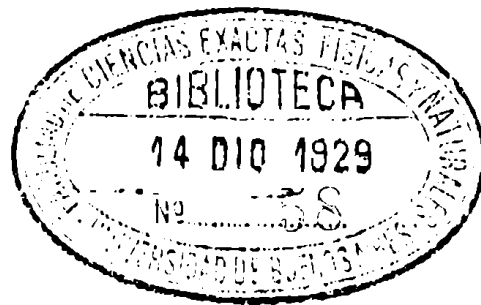
RESPETUOSO HOMENAJE



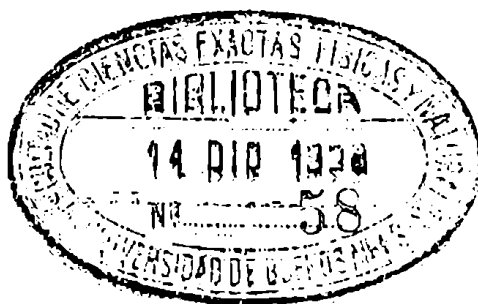
AL SEÑOR PROFESOR

DON JUAN A. DOMINGUEZ

GRATITUD Y AMISTAD







SEÑORES ACADÉMICOS,

SEÑORES PROFESORES:

Cábenos, al presentar este modesto trabajo, la satisfacción de haber sido originales. No será la nuestra una voluminosa tesis, con gran acopio de datos consignados en la mayoría de las obras de química, porque entendemos que el propósito que la Facultad ha tenido en vista al establecer como condición necesaria para otorgar el título de doctor, la presentación de una memoria inaugural, no es otro que el de demostrar el grado de aprovechamiento que de la enseñanza recibida ha logrado el ex-alumno, como también el de apreciar el criterio científico del mismo.

Este y no otro es el juicio que nos hemos formado con respecto á lo que debe ser una tesis de doctorado, tanto más, cuanto que, siendo la química tan vasta, ancho campo ha de ofrecer al estudioso; queremos referirnos á quien no se conforme con el aprendizaje mecánico de los métodos, ni se

proponga la aplicación servil de los procedimientos, sin otra mira que la rutina. Juzgamos, por el contrario, que todo alumno, al terminar los estudios facultativos, debe haber logrado de ellos, como una resultante, *los medios para hacer ciencia*, lo que vale decir concretándonos á nuestra carrera, que no se aprende analítica, por ejemplo, como un fin, sino como un precioso recurso para poder llegar á resolver problemas relacionados con la ciencia química en general,

Tal es el concepto que nos merecen los estudios universitarios, por cuyo motivo, llegado el momento de rendir la última prueba, la memoria que tenemos el honor de presentaros, se ajusta estrictamente á nuestro modo de pensar.

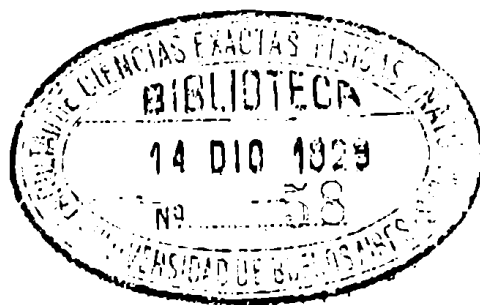
Mi profundo reconocimiento para el sabio profesor, Dr. D. Atanasio Quiroga, por el alto honor que me dispensa al acompañarme en este acto.

Igualmente lo quedo agradecido al señor Jefe del Laboratorio del Ministerio de Agricultura, Ingeniero D. Pablo Lavenir, por haber puesto, con sinceridad y entusiasmo, todos los elementos que he debido necesitar para llevar á feliz término este modesto trabajo.

Tampoco debo silenciar mi gratitud hacia los señores químicos, ayudantes de la Sección á mi cargo,

— 15 —

por la buena voluntad y el empeño con que han cooperado en la realización de las 500 ó más experiencias que he tenido que efectuar para llegar á establecer las conclusiones de esta tesis.





## INTRODUCCION

---

El estudio que va á leerse, puede dividirse en tres partes: En la primera, tratamos de la determinación cuantitativa del iodo. Proponemos un procedimiento, fundado en la acción que los nitritos alcalinos ejercen cuando se hallan en medio ácido ( $H_2SO_4$ ), exclusivamente sobre los ioduros.

Algunos autores, entre ellos Fresenius, y moderadamente el profesor A. Carnot, así como Gooch y Brooks, Jannasch y Aschoff, han instituido métodos de separación y dosaje de ioduros basados en el mismo principio, ora empleando el ácido sulfúrico cargado de vapores nitrosos ó la mezcla del mismo con nitrito de potasio; pero, tanto los unos como los otros, recojen el iodo puesto en libertad, en disolventes apropiados, ó en solución de hidrato sódico adicionado en  $H_2O_2$ ; nosotros, á la inversa: lo eliminamos y establecemos por diferencia la proporción en que se encuentra en la mezcla de cloruros y

bromuros. Al efecto, según se verá en los capítulos pertinentes, operamos con dos volúmenes conocidos de la solución halogénica; en uno, efectuamos un dosaje por el método de Mohr ó de Charpentier-Volhard, y tenemos los c. c. de nitrato de plata normal décimo que exigen; en el otro, después de eliminar el iodo, verificamos por el segundo método la proporción de cloruro y de bromuro en c. c. de sal argéntica.

La diferencia entre estos dosajes, nos dará, pues, en nitrato de plata normal décimo, el porcentaje de iodo de la solución.

En la segunda parte, estudiamos el mejor modo de separar el bromo del cloro. Llegamos á la conclusión de que si se destilan soluciones al 1 % de cloruro de sodio, con ácido sulfúrico al 20 % y bióxido de manganeso, no se produce cloro, mientras los volúmenes se hallen en la relación que sigue:

40 á 100 c. c. de cloruro de sodio al 1 %,  
10 c. c. de ácido sulfúrico al 20 %,  
5 gramos de bióxido de manganeso.

Lo que quiere decir, que si por un medio adecuado se evita la concentración de los líquidos, podrá continuarse la obullición indefinidamente, sin que se produzca cloro (1).

---

(1) El Dr. Quiroga, en sus brillantes conferencias de química dadas en la Facultad de Medicina, se ha ocupado ya de explicar el por qué de esta anomalía en la acción de los cloruros sobre el ácido sulfúrico y el bióxido de manganeso, llegando á establecer que ella es debida á que la temperatura no se eleva lo suficiente para dar lugar á la formación de cloro.

También demostramos que si se efectúa la misma operación anterior, reemplazando la solución de cloruro de sodio, por otra de bromuro de potasio al 1 %, los reactivos (ácido sulfúrico al 20 % y bióxido de manganeso) actúan enérgicamente y ponen todo el bromo en libertad, el que destila en menos de cinco minutos para cantidades que oscilan entre 1 y 30 centígrados de KBr. siendo esta destilación cuantitativa, según lo hemos comprobado por numerosos experimentos que van consignados en los cuadros de este trabajo.

Si se mezclan soluciones de cloruro de sodio y bromuro de potasio al 1 %, de modo que no pasen de 100 c. c., puede separarse cuantitativamente el bromo y absolutamente solo el bromo.

Fundamos, pues, en estas observaciones, nuestro procedimiento de dosaje de bromuros en presencia de cloruros.

En el último capítulo, resolvemos los medios de generalizar el método anterior, llegando á la conclusión de que puede dosarse el bromo, cualquiera que fuese su cantidad, estando asociado á soluciones saturadas de cloruros. Como se verá, sacamos partido de la propiedad que tienen los reactivos mencionados de eliminar el bromo de los bromuros y de la que posee dicho halógeno de destilar en menos de cinco minutos, siendo este lapso de tiempo tan breve, que apenas permite el pasaje de una mínima porción de cloro.

Ahora bien, si se recojen los productos de la destilación (Br y Cl) en una solución de sulfito alcalino, ambos quedarán fijados al estado de cloruro y de bromuro. Eliminando por la acción del ácido sulfúrico y del calor al excedente del sulfito y destilando el líquido con bióxido de manganeso en la misma forma que en el caso descrito más arriba, se obtendrá solamente el bromo.

Queda así referido, el procedimiento que hemos estudiado, el caso de los bromuros asociados á cloruros, cuyas soluciones tengan un porcentaje superior al 1 ° ‰.

Estos procedimientos han sido aplicados á varias muestras de agua de mar y de salinas, y sus resultados los hemos consignado en dos pequeños cuadros.

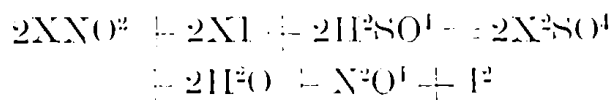
Terminamos nuestro estudio con una reseña de los diversos métodos que han sido propuestos para resolver el problema de la separación y dosaje de los halógenos, mencionando autores y citas, permitiéndonos la libertad de comentar algunos procedimientos.



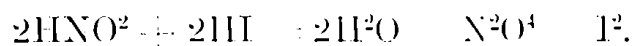
## CAPITULO I

### SEPARACIÓN DE IODO DE UNA MEZCLA DE IODUROS CLORUROS Y BROMUROS

Empleamos como reactivos para separar el iodo de los cloruros y bromuros, una solución de nitrito alcalino (sodio ó potasio) al 20 % y ácido sulfúrico al 20 %. Conocida es la reacción que se produce entre los ioduros y los nitritos en medio ácido; hay reducción de ioduro poniéndose iodo en libertad y transformación del ácido nitroso en bióxido de nitrógeno, según lo demuestran las fórmulas que siguen:



y aún más simplemente,



La sensibilidad de la reacción que nos ocupa, es tan exquisita, que ella constituye como es sabido,



en el reactivo de Trommsdorff, un medio seguro para reconocer la presencia de mínimas cantidades de nitritos. Vamos nosotros á utilizarla inversamente para determinar cualitativa y cuantitativamente, los ioduros.

Hemos clasificado nuestras experiencias de tal modo, que al describirlas y exponerlas, se note la rigurosa marcha seguida en el curso de este trabajo. Ante todo, estudiaremos el efecto que puedan tener los reactivos indicados, sobre los cloruros y bromuros, porque es evidente que, en el supuesto que ejercieran alguna acción análoga sobre dichas sales halogénicas, habría que desechar el propósito de emplearlos en la dosificación de los bromuros.

#### INFLUENCIA DE LOS NITRITOS

##### EN MEDIO SULFÚRICO, SOBRE LOS CLORUROS

He aquí en resumen, las pruebas á que hemos sometido una solución de cloruro de sodio al 10 %.

- 1) Destilando una mezcla de cloruro de sodio, nitrito de sodio y ácido sulfúrico al 20 %, recojiendo los productos de condensación en una solución concentrada de bromuro de potasio, no se produjo bromo libre.
- 2) Destilando igualmente la mezcla anterior y condensando los vapores en una solución de acetato de anilina y ortotoluidina, (reac-

tivo de Villiers y Fayolles), éste no tomó coloración azul ni violeta.

Estas experiencias demuestran plenamente que los nitritos en medio sulfúrico, no desalojan el cloro de los cloruros, pudiendo, por consiguiente, utilizar aquellos para la eliminación total del iodo en presencia de cloruros.

#### INFLUENCIA DE LOS NITRITOS EN MEDIO SULFÚRICO, SOBRE LOS BROMUROS

Hemos operado con soluciones de bromuro de potasio al 10 %, empleando un baloncito de destilación fraccionada, provisto de un refrigerante. Los resultados obtenidos, son los siguientes:

- 1) Calentando por media hora, 10 c. c. de bromuro de potasio con 10 c. c. de nitrito de sodio al 20 % y 10 c. c. de ácido sulfúrico al 20 %, no hay producción de vapores rojizos de bromo.
- 2) Colocando cerca de la extremidad del tubo de salida del globo de destilación una pequeña capsula, de porcelana cubierta de hidrato de níquel alcalino (1) para recoger y condensar los vapores, éstos no ennegrecen al hidrato, señal evidente de la ausencia de

(1) Se obtiene precipitando una solución de sulfato de níquel con otra de hidrato de sodio ó potasio, recojiendo el precipitado en un filtro sin lavarlo.

bromo que, como es sabido, transforma al hidrato de protóxido en sesquióxido de níquel, de color negro.

- 3) Destilando y recojiendo los vapores en una solución de bromuro de potasio durante media hora, y haciendo después extracciones con cloroformo ó benceno, ninguno de estos disolventes reveló la presencia de bromo.
- 4) Destilando y recojiendo los vapores en agua de anilina clorhídrica, no se produjo enturbamiento, ni aún después de media hora (1).

Juzgamos, pues, de todo punto concluyentes, estas experiencias, para poder afirmar de manera categórica, que los nitritos en medio sulfúrico, no desalojan bromo de los bromuros, ya se hallen estos en soluciones diluidas ó concentradas.

---

(1) El enturbamiento ó precipitado, sería debido á la formación de tribromoanilina.

## CAPITULO II

### APLICACION DEL PROCEDIMIENTO

Queda pues, establecido que los nitritos alcalinos, tratados con ácido sulfúrico al 20 % , no actúan sobre los cloruros ni bromuros, ni tampoco sobre una mezcla de ambos. Se tiene eliminada así, una dificultad que habría constituido un invencible escollo para resolver nuestro problema.

Pasemos ahora á establecer la forma y el modo como aplicaremos las reacciones citadas á la eliminación total del iodo en las soluciones halogénicas.

#### DESCRIPCIÓN DEL APARATO

Este, lo constituye un frasco de Erlenmeyer de 200 c. c. de capacidad, cerrado por un tapón de goma, atravesado por un tubo de vidrio de 25 cm. de largo, y 0,5 de diámetro, cuyo extremo libre es afilado.

La figura adjunta, dá una idea acabada de su sencilla construcción.

En el frasco (A) se coloca la solución de ioduros, cloruros y bromuros, con la cantidad de nitrito alcalino y de solución sulfúrica al 20 % que se indicará más adelante; se cierra después con el tapón provisto del dispositivo mencionado, y se colo-

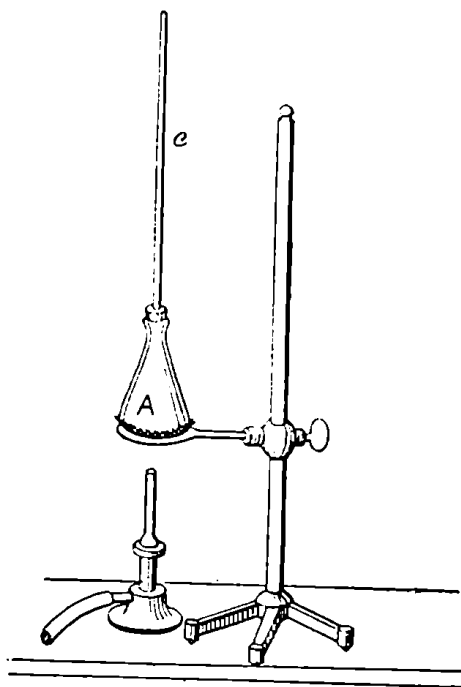


FIG. 1

ca sobre una llama pequeña, de manera tal que los líquidos no hierban.

Dado el caso de un ioduro, no tardan en formarse vapores violáceos que pronto invaden el tubo, sublimándose en las paredes frías y volatilizándose luego, para ascender y salir al exterior por la extremidad afilada como un chorro de vapor.

La operación debe prolongarse hasta que, aplicado al extremo del tubo un trozo de papel almidonado, no se coloree de azul, signo evidente de la ausencia del iodo, y por consecuencia, de su eliminación. (1)

Es menester regular la llama, mientras dura la operación, para evitar la ebullición de los líquidos, lo que no ofrece mayores dificultades con el empleo de un buen mechero Bunsen, y ejercitándose unas pocas veces en destilaciones en blanco.

La eliminación del iodo se efectúa, puede decirse, por sí sola, notándose perfectamente el momento final por la decoloración de la masa del líquido y del tubo afilado, siendo conveniente dejar aún bajo la acción del calor el aparato algunos minutos más, porque á veces ocurre que el iodo ha desaparecido, quedando persistente un color anaranjado debido á la presencia de  $N^2O^4$ , que es necesario expulsar por el calor, á fin de asegurar la completa descomposición de los ioduros.

Hemos podido comprobar, que bastan 25 minutos para la separación total del iodo contenido en 40 centigramos de ioduro de potasio, cantidad máxima á que puede llegarse con nuestro procedimiento.

---

(1) El papel almidonado se prepara embiendiendo hojas de papel de filtro, en engrudo muy fluido, secándolas después en sitio fresco y al abrigo del polvo.

Una vez separado el iodo, se retira del fuego el aparato, se lo enfría en una corriente de agua, se introduce en el frasco por el tubo, una pequeña porción de agua destilada con el objeto de lavar las paredes de éste, y ya no queda sino efectuar un análisis cuantitativo de los halógenos cloro y bromo, ó ambos á la vez, contenidos en el frasco. Empleamos con ventaja para este dosaje, el método volumétrico Charpentier-Volhard, por tratarse de líquidos ácidos, en los cuales la titulación directa con nitrato de plata y cromato de potasio como indicador, exigiría una prévia neutralización.

Para conocer la cantidad de ioduro, basta practicar, en otra porción igual de la solución halogénica, una titulación directa con nitrato de plata, la que corresponderá á la suma de cloruros, bromuros y ioduros, hallando por diferencia de la plata empleada en el dosaje anterior, la que corresponderá al ioduro.

Demos un ejemplo: Sea (C), la cantidad de solución de  $\text{XCl}$ ,  $\text{XBr}$  y  $\text{XI}$ , que colocaremos en el frasco de Erlenmeyer para eliminar el iodo.

Llamemos (v) el número de c. c. de  $\text{AgNO}_3 \text{ N}/10$ , usados para formar  $\text{AgCl}$  y  $\text{AgBr}$ , después de separado el iodo por el nitrito y el ácido sulfúrico.

En otra porción igual á (C), efectuemos directamente una titulación de los  $\text{XCl}$ ,  $\text{XBr}$  y  $\text{XI}$  con el nitrato de plata, cuyas c. c. designaremos por (V).

Es evidente, que si restamos de ( $V$ ) la cantidad ( $v$ ), tendremos otra cantidad ( $V-v$ ), que será igual al número de c. c. de  $\text{AgNO}_3$   $N/10$ , combinados al iodo del ioduro. Dosamos, pues, los ioduros por diferencia.

Tal es, á grandes rasgos, la descripción del procedimiento que estudiaremos en este capítulo en particular.

#### EXPERIENCIAS RELATIVAS Á CLORUROS Y IODUROS

Soluciones: Cloruro de sodio al 1 % o.

Ioduro de potasio al 1 % o.

—

Reactivos: Nitrito de sodio ó de potasio puro al 20 % o.

Acido sulfúrico de 66°Bé. al 20 % o.

—

En la descomposición de los ioduros, hemos llegado á establecer, después de numerosos ensayos, que 10 c. c. de la solución de nitritos y 5 c. c. de ácido sulfúrico, son suficientes para descomponer completamente hasta 50 centigramos de ioduro de potasio, que representan 38 centigramos de iodo metálico. Por consiguiente, en todo el desarrollo de nuestras experiencias, quedarán constantes estas proporciones, que, según podrá verse, no influyen sobre los otros halógenos.



INFLUENCIA DE LOS VOLÚMENES EN LA SEPARACIÓN  
DEL IODO

Para facilitar nuestro estudio, hemos adoptado como tipo, soluciones de cloruro de sodio y ioduro de potasio al 1 ° o; de modo, que al efectuar los ensayos con cantidades determinadas en peso, habremos de usar esas mismas cantidades en centímetros cúbicos. Por lo que será necesario, para establecer relaciones entre cloruros y ioduros, referirnos al volumen de las soluciones.

Vamos ahora, á investigar su influencia, en lo que respecta á la descomposición de los ioduros mediante el ácido sulfúrico y los nitritos alcalinos.

CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO AL 20 %.

Hemos establecido experimentalmente, que 10 c. c. de nitrito de sodio al 20 % y 5 c. c. de ácido sulfúrico de igual título, bastan para poner en libertad el iodo de 0,50 gramos de ioduro de potasio, esto es, 0,38 gramos de iodo metálico. Pero esta afirmación sólo tiene valor en ciertas condiciones, quedando subordinada á la cantidad de líquido en presencia y al tiempo de calentamiento. Queremos decir, que si el volumen total de las soluciones, en el caso de la experiencia mencionada, fuese superior á 65 c. c., la descomposición del ioduro por la acción combinada del ácido sulfúrico, nitrito de sodio y del calor, no será completa;

lo que se explica por la excesiva dilución que sufren los reactivos, y en particular los 5 c. c. de ácido sulfúrico al 20 %. De donde se infiere, que 5 c. c. no serán suficientes, debiéndose aumentar dicha cantidad.

Pero, si hubiéramos de alterar á cada momento las proporciones ya indicadas para reactivos, complicaríamos demasiado el procedimiento, por cuya razón preferimos, más bien, regular el volumen de los líquidos, fijando límites fáciles de obtener.

Como conclusiones de nuestras investigaciones en este sentido, podemos dejar sentado que:

- 1) En los dosajes de cloruros por eliminación de iodo, no deberá pasar el volumen de los 65 c. c., comprendiendo en él las soluciones halogénicas y los reactivos.
- 2) Las proporciones de los reactivos, permanecerán constantes en todas las experiencias, á saber: 5 c. c. de ácido sulfúrico al 20 % y 10 c. c. de nitrito de sodio al 20 %.
- 3) Las cantidades de ioduros (KI), no deberán ser superiores á 30 centigramos para los dosajes, á fin de facilitar la eliminación total del iodo, no colocándose en los límites extremos.

INFLUENCIA DEL ÁCIDO SULFÚRICO, DEL CALOR  
Y EL TIEMPO, EN LAS SOLUCIONES DE CLORURO AL 1 %

Ya hemos dicho al principio de este capítulo, que dosamos los ioduros por diferencia, debiendo, por lo tanto, hacer el dosaje de los cloruros á que se hallan asociados, después de eliminar el iodo por completo mediante los reactivos.

Averigüemos ahora, si el ácido sulfúrico empleado, conjuntamente con el calor y el tiempo, tienen alguna acción perniciosa sobre los cloruros, que pudiera traducirse como pérdida de ácido clorhídrico.

Consignamos en los cuadros que siguen, todas las experiencias que hemos realizado para dilucidar el punto, variando las condiciones para colocarnos dentro de todos los casos posibles. (Cuadros I y II)

Cuadro I

CLORUROS. -- INFLUENCIA DEL ÁCIDO SULFÚRICO, DEL CALOR Y EL TIEMPO

Na Cl		H <sub>2</sub> O		Tiempo	Temperatura	Volúm. total c. c.	Volúm. AgNO <sub>3</sub> N 10 c. c.	OBSERVACIONES
100 c. c.	2000 c. c.	100 c. c.	2000 c. c.					
1	5	34	—	30'	ebull. lenta	40	1.6	1c. c. NaCl 1, 6c. c. AgNO <sub>3</sub> normal décimo.
5	"	30	"	"	"	"	8.0	
10	"	25	"	"	"	"	16.0	
15	"	20	"	"	"	"	23.8	Tubo condensador de 25 cm. de largo y 0.5 de diámetro.
20	"	15	"	"	"	"	31.9	
25	"	10	"	"	"	"	39.9	
30	"	5	"	"	"	"	47.8	
40	"	—	"	"	"	"	63.5	

Cuadro II

Na Cl		H <sub>2</sub> O		Tiempo	Temperatura	Volúm. total c. c.	Volúm. AgNO <sub>3</sub> N 10 c. c.	OBSERVACIONES
100 c. c.	2000 c. c.	100 c. c.	2000 c. c.					
1	5	34	—	40'	prox. ebull.	40	1.6	1c. c. NaCl 1, 6c. c. AgNO <sub>3</sub> normal décimo.
1	"	34	"	50'	"	"	1.6	
1	"	34	"	1h.	"	"	1.6	
5	"	30	"	"	"	"	8.0	Tubo condensador de 25 cm. de largo y 0.5 de diámetro.
10	"	25	"	"	"	"	16.0	
20	"	15	"	"	"	"	31.8	
25	"	10	"	"	"	"	39.9	
30	"	5	"	"	"	"	47.6	
40	"	—	"	"	"	"	63.8	

Como resultados, podemos afirmar que, los cloruros no sufren en absoluto alteración alguna en sus proporciones, no produciéndose por consiguiente, pérdidas de ácido clorhídrico.

## CAPITULO III

### DOSAJE DE CLORUROS POR ELIMINACIÓN DE IODO

Hemos llegado á establecer el método que nos ocupa, después de un estudio minucioso de todas las condiciones que pudieran influir en la exactitud de los resultados. Por eso, entraremos de lleno á describirlo y expondremos ampliamente los ensayos que hemos debido realizar, con el objeto de que pueda ser sometido á la más rigurosa experimentación.

#### EXPERIENCIAS CON SOLUCIONES TIPO, AL 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> DE CLORURO DE SODIO Y IODURO DE POTASIO

El aparato de la figura I nos servirá para efectuar nuestros trabajos. En el frasco, colocaremos las soluciones de cloruro y yoduro, empezando por emplear cantidades reducidas y constantes de cloruro, (0.01 grm.), variando las de yoduro desde

0.01 hasta 0.30 gramos, completando el volumen con agua hasta 50 c. c., para que con los 10 c. c. de nitrito de sodio, y los 5 c. c. de ácido sulfúrico, formen un total de 65 c. c., según lo dejamos explicado anteriormente.

Colocamos después el dispositivo condensador y sobre una llama corta, de modo que apenas toque la tela metálica. dejaremos el aparato por espacio de 25 á 30 minutos, cuidando de que no se produzca ebullición. Al cabo de dicho tiempo, el líquido y en general todo el aparato, se encontrará perfectamente decolorado; todo el iodo habrása volatilizado y no quedará tampoco en el frasco vestigio alguno de peróxido de nitrógeno. Se retira aquél del fuego, se le enfría y se le hace pasar por el tubo condensador unas gotas de agua destilada con el objeto de lavarlo, recojiendo en el frasco, el agua de los lavajes.

Queda ahora, la parte más importante por efectuar; nos referimos á la determinación cuantitativa del cloro de los cloruros.

#### DOSAJE DE CLORUROS

Como el líquido que contiene los cloruros se encuentra fuertemente acidulado por los 5 c. c. de ácido sulfúrico al 20  $\frac{0}{0}$ , hemos creído mucho más conveniente y práctico, dosar el cloro por el procedimiento sulfocianimétrico, el cual permite en po-

cos minutos realizar dicho dosaje con extrema exactitud.

Este método, conocido por de Charpentier-Volhard, exige la preparación de los siguientes líquidos valorados y reactivos.

- 1) Solución normal décima de nitrato de plata, la que se prepara disolviendo 17 gramos de nitrato de plata químicamente puro, en agua destilada, llevando á un litro la solución: ó sinó, partiendo de la plata pura, para lo que hay que disolver 10 gramos en ácido nítrico, evaporar á sequedad hasta que no se desprendan vapores ácidos, y llevar á un litro, igualmente.
- 2) *Solución normal décima de sulfocianato de amonio.*—Se pesan 8 gramos de sal pura y se disuelven en agua hasta obtener 1.000 c.c.
- 3) *Indicador.*—Este se obtiene disolviendo una sal férrica, que no sea halogénica, en agua. Se prefiere generalmente, el uso del alumbre de hierro amoniacal, sulfato férrico amoniacal, del que se disuelven 50 gramos en 200 c. c. de agua destilada.

#### DETERMINACIÓN DEL TÍTULO DEL SULFOCIANATO

El peso molecular de este compuesto, es de 76, de manera que la décima parte sería 7.6; pero teniendo presente la humedad ó impurezas que pu-



diera contener, se aconseja pesar 8 gramos y luego establecer su título, en función del nitrato de plata normal décimo. Para esto se vierte en un frasco de Erlenmeyer 10 c. c. de la solución de plata n/10 y se agregan 20 c. c. de solución de ácido nítrico al 20 %.

Colocada en una bureta la solución del sulfocianato, se deja caer gota á gota, agitando el líquido del frasco; se producirá al caer el sulfocianato, una coloración rojiza, propia del sulfocianato férrico, que desaparece para dar lugar á un precipitado blanco de sulfocianato de plata. Pero, llegará el momento en que una gota del licor valorado al caer en el frasco, tiña definitivamente con coloración salmón el líquido; en ese instante debe considerarse terminada la titulación: 10 c. c. de nitrato de plata normal décimo, deben compensarse con 10 c. c. de sulfocianato de amonio.

En caso de que este último fuese fuerte, se añadirá una cantidad de agua equivalente á los décimos de centímetros cúbicos que faltan para llegar á 10 c. c., en el dosaje mencionado. Una vez fijado el título, se reponen las soluciones en frascos de vidrio amarillo.

#### APLICACIÓN DEL MÉTODO Á UN DOSAJE

Al líquido del frasco de Erlenmeyer, del cual ya hemos eliminado el iodo, una vez frío, añadimos

un volumen conocido de nitrato de plata  $n/10$ , superior al empleado en otra operación previa, realizada con otra cantidad exactamente igual de solución halogénica, á la que hemos colocado en el frasco para separar el iodo; la cual nos habrá servido para conocer la suma de halógenos, referida dicha suma en c. c. de nitrato de plata  $n/10$ .

Después de añadir el volumen conocido de nitrato de plata, agregamos 5 c. c. de la solución de alumbre de hierro y 20 c. c. de ácido nítrico al 20 %. El líquido perfectamente incoloro se lo titula con el sulfocianato  $n/10$ , observando las precauciones expresadas más arriba, con relación al indicador. La cantidad de c. c. de sulfocianato deberá ser restada de los c. c. de nitrato de plata  $n/10$ , puestos anteriormente. La diferencia de c. c. corresponde al nitrato de plata, combinado con el cloro de los cloruros.

Como se vé, no ofrece la menor dificultad el procedimiento, y podemos anticipar que, un dosaje de cloro en estas condiciones, á parte de la gran exactitud, tiene la ventaja de ser sumamente rápido.

Las experiencias que consignamos en los cuadros que siguen, han sido hechas por este procedimiento y en su ejecución no se nos ha presentado la menor dificultad.

Cuadro III

## CLORUROS Y YODUROS. DOSAJE DE CLORUROS POR ELIMINACIÓN DE YODO

Na Cl 10.0 c. c.	KI 1.00 c. c.	Na NO <sub>2</sub> 20.00 c. c.	H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> 20.00 c. c.	H <sub>2</sub> O 23 c. c.	Tempo 30'	Volúm. Ag NO <sub>3</sub> N. 10 <sup>o</sup> c. c.	OBSERVACIONES
1	1	10	5	23	30'	1.6	1 c. c. Na Cl; 1 c. c. Ag NO <sub>3</sub> normal décimo.
1	5			19		1.6	
1	10			14		1.6	
1	15			9		1.6	El cloruro en cantidad cons- tante, el yoduro variable.
1	20			1		1.6	
1	25				44	1.6	
1	30				46	1.6	Temperatura próxima á la ebullición.
1	40				56	1.6	

Cuadro IV

Na Cl 10.0 c. c.	KI 1.00 c. c.	Na NO <sub>2</sub> 20.00 c. c.	H <sup>2</sup> SO <sub>4</sub> 20.00 c. c.	H <sub>2</sub> O 23 c. c.	Tempo 30'	Volúm. Ag NO <sub>3</sub> N. 10 <sup>o</sup> c. c.	OBSERVACIONES
1	1	10		23	30'	1.6	1 c. c. Na Cl; 1 c. c. Ag NO <sub>3</sub> normal décimo.
5	1			19		8.0	
10	1			14		15.9	
15	1			9		23.8	El cloruro en cantidad varia- ble, el yoduro fijo.
20	1			4		31.5	
25	1			—	44	39.7	
30	1				46	47.8	Temperatura próxima á la ebullición.
40	1				56	63.0	

Cuadro V

CLORUROS Y YODUROS. DOSAJE DE CLORUROS POR ELIMINACIÓN DEL IODO

NaCl 1.0.0 c.c.	KI 1.0.0 c.c.	NaNO <sub>2</sub> 20.0.0 c.c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.0.0 c.c.	H <sub>2</sub> O c.c.	$\frac{V}{V_0}$	Volúm total c.c.	AgNO <sub>3</sub> N <sub>10</sub> c.c.	OBSERVACIONES
5	5	10	5	15	30	40	8.0	1 c.c. NaCl; 6 c.c. AgNO <sub>3</sub> normal decimo.
10	10			5			16.5	
15	15					15	24.5	Cloruros y bromuros en canti- dades iguales y crecientes.
20	20					55	32.9	Temperatura próxima á la ebullicion.
30	30					75	49.2	

EXPERIENCIAS RELATIVAS Á BROMUROS Y IODUROS

Soluciones: Bromuro de potasio al 1 ‰.

Ioduro de potasio al 1 ‰.

Reactivos: Nitrito de sodio ó de potasio al 20 ‰.

Acido sulfúrico de 66° Bé. al 20 ‰.

— — —

DOSAJES DE BROMUROS POR ELIMINACIÓN DE IODO

Como en el estudio que vamos á emprender, emplearemos los reactivos que nos sirvieron ya para las experiencias relativas al dosaje de cloruros por eliminación del iodo, es natural que verifiquemos la influencia que dichos reactivos, así como el calor y el tiempo, pudieran ejercer sobre las soluciones de bromuros.

INFLUENCIA DE LOS VOLÚMENES EN LA SEPARACIÓN  
DEL IODO

Todo lo que hemos dicho con respecto á la concentración del ácido sulfúrico y del máximum de volumen al hablar de los cloruros, podemos referirlo sin dificultad en el presente caso. De modo, pues, que no conviene que el volumen total sea mayor de 65 c. c.

INFLUENCIA DEL ÁCIDO SULFÚRICO, DEL CALOR Y DEL  
TIEMPO, EN LAS SOLUCIONES DE  
BROMURO AL 1 ‰

Aplicaremos en estas investigaciones, el aparato

ya conocido y empleado con igual objeto en el estudio de los cloruros. Veamos si se produce pérdida de ácido bromhídrico al calentar á lenta ebullición ó sin llegar á ella, las soluciones de los bromuros alcalinos con el ácido sulfúrico al 20 %.

Hemos conducido las experiencias de un modo semejante al adoptado en el estudio del mismo punto, con respecto á los cloruros. Así, pues, haremos variar los volúmenes del bromuro, dejando constante el tiempo de calentamiento en unos casos, y procediendo inversamente en otros.

Cuadro VI

BROMUROS.—INFLUENCIA DEL ÁCIDO SULFÚRICO, DEL CALOR Y DEL TIEMPO

KBr 10.0 c.c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.00 c.c.	H <sub>2</sub> O c.c.	Tiempo	Temperatura	Volum. total c.c.	AgNO <sub>3</sub> N 10 c.c.	OBSERVACIONES
1	5	34	30'	ebull. lenta	40	0.8	1 c. c. KBr : 0.8 c. c. AgNO <sub>3</sub> normal décl.
5		30				4.0	
10		25				8.0	
15		20				12.0	Tubo condensador de 25 cm. de largo y 0.5 de diámetro.
20		15				16.0	
25		10				19.0	
30		5				23.7	

Cuadro VII

BROMUROS.—INFLUENCIA DEL ÁCIDO SULFÚRICO, DEL CALOR Y DEL TIEMPO

KBr 10.0 c.c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.00 c.c.	H <sub>2</sub> O c.c.	Tiempo	Temperatura	Volum. total c.c.	AgNO <sub>3</sub> N 10 c.c.	OBSERVACIONES
1	5	34	40'	prox. ebull.	40	0.8	1 c. c. KBr : 0.8 c. c. AgNO <sub>3</sub> normal décl.
1			50'			0.8	
1			1h.			0.8	
5		30				4.0	Tubo condensador de 25 cm. de largo y 0.5 de diámetro.
10		25				8.0	
15		20				12.0	
20		15				15.7	
25		10				19.8	
30		5				23.6	

Deducimos de las cifras expuestas, que no haciendo hervir la solución de los bromuros, ó haciéndolo muy lentamente, no hay pérdida de ácido bromhídrico, siendo esta conclusión de grande importancia en la práctica del procedimiento que describiremos en seguida.

#### DOSAJE DE BROMUROS POR ELIMINACIÓN DEL IODO

Se coloca en el frasco de Erlenmeyer las soluciones al 1 % de bromuros y ioduros, cuyo volumen total no debe pasar de 50 c. c.; se añaden 10 c. c. de nitrito de sodio y 5 c. c. de ácido sulfúrico al 20 %. Se cierra el frasco con el tapón de goma provisto del tubo condensador y se somete á la acción del calor, empleando una llama corta que no dé lugar á ebullición. El iodo, en vapores, no tarda en invadir el frasco y luego el tubo, sublimándose en sus paredes. Pero bien pronto se volatiliza y poco á poco asciende, hasta llegar á la extremidad, por donde escapa como un chorro de vapor violáceo, quedando el frasco y el tubo completamente decolorado.

Es menester esperar algún tiempo más, hasta que el líquido, teñido de amarillo por el peróxido de nitrógeno, se decolore totalmente. Se retira el aparato del fuego y se deja enfriar, luego se lava el tubo con pocos centímetros cúbicos de agua destilada y se procede al dosaje del bromuro, emplean-



do el procedimiento sulfocianimétrico Charpentier-Volhard, ya descrito anteriormente en el dosaje de cloruros,

#### DOSAJE DE IODUROS

Haciendo con un volumen igual del líquido de ensayo, un dosaje total de halógenos, se obtiene por diferencia, la proporción de iodo y por consiguiente de ioduros.

#### EXPERIENCIAS

Estas han sido efectuadas, según ya lo hemos manifestado, con bromuro de potasio al 1 %.

Se ha determinado la relación existente entre un centímetro cúbico de dicha solución y la normal décima de nitrato argéntico, siendo la siguiente:

1 c. c. KBr: 0,8 c. c.  $\text{AgNO}_3$  N<sub>10</sub>

Cuadro VIII

## BROMUROS Y IODUROS — DOSAJE DE BROMUROS POR ELIMINACIÓN DE YODO

KBr l.º.º c.c.	KI l.º.º c.c.	NaNO <sup>2</sup> 20.º.º c.c.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> 20.º.º c.c.	H <sup>2</sup> O c.c.	Tiempo	Volum. total c.c.	AgNO <sup>3</sup> N.º c.c.	OBSERVACIONES
1	1	10	5	23	30'	40	0.8	1 c. c. KBr : 8 c. c. AgNO <sup>3</sup> normal décimo.
1	5	»	»	19	»	»	0.8	
1	10	»	»	14	»	»	0.8	
1	15	»	»	9	»	»	0.8	El bromuro en cantidad fija, el yoduro variable.
1	20	»	»	4	»	»	0.8	
1	25	»	»	—	»	41	0.8	Temperatura próxima a la ebullición.
1	30	»	»	—	»	46	0.8	
1	40	»	»	—	»	46	0.8	

Cuadro IX

KBr l.º.º c.c.	KI l.º.º c.c.	NaNO <sup>2</sup> 20.º.º c.c.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> 2.º.º c.c.	H <sup>2</sup> O c.c.	Tiempo	Volum. total c.c.	AgNO <sup>3</sup> N.º c.c.	OBSERVACIONES
1	1	10	5	23	30'	40	0.8	1 c. c. KBr : 0,8 c. c. Ag NO <sup>3</sup> normal décimo.
5	1	»	»	19	»	»	4.0	
10	1	»	»	14	»	»	7.9	
15	1	»	»	9	»	»	12.9	El bromuro en cantidad va- riable, el yoduro fija.
20	1	»	»	4	»	»	15.7	
25	1	»	»	—	»	41	19.6	Temperatura próxima a la ebullición.
30	1	»	»	—	»	46	23.8	
40	1	»	»	—	»	56	31.6	

Cuadro X

BROMUROS Y IODUROS. — DOSAJE DE BROMUROS POR ELIMINACIÓN DE IODO

KBr c.c.	KI 0.0 c.c.	NaNO <sub>2</sub> 20.00 c.c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.00 c.c.	H <sub>2</sub> O c.c.	Tiempo	Volumen total c.c.	AgNO <sub>3</sub> y I <sub>2</sub> c.c.	OBSERVACIONES
5	5	10	5	15	30	40	4.00	1. c. c. KBr : O, 8 c. c. AgNO <sub>3</sub>
10	10	"	"	5	"	"	8.00	normal décimo.
15	15	"	"	"	"	45	11.90	Bromuros y ioduros en canti-
20	20	"	"	"	"	55	15.80	dades iguales y equivalentes.
30	30	"	"	"	"	95	23.60	Temperatura próxima á la ebullición.

## CAPITULO V

### DOSAJE DE IODUROS EN PRESENCIA DE CLORUROS Y BROMUROS

Entraremos ahora á ocuparnos de la eliminación del iodo de los ioduros, en una solución que á su vez, contenga cloruros y bromuros.

El mismo aparato que ya nos ha servido en los dosajes realizados, será el que emplearemos para este caso más complejo.

Se coloca la solución en volumen tal, que no pase de 50 c. c., conteniendo á lo sumo una proporción de halógenos, cuya titulación directa con nitrato de plata normal décimo, no requiera más de 40 c. c. Se agrega al frasco de Erlenmeyer 10 c. c. de nitrito de sodio al 20 % y 5 c. c. de ácido sulfúrico de igual título. Se coloca el dispositivo condensador y se calienta con llama pequeña, cuidando de que no hierva, hasta que todo el iodo se haya volatili-

zado, siguiendo las recomendaciones que hemos expuesto sobre este mismo punto, en la parte ya estudiada para cloruros y bromuros.

Cuando el iodo ha sido completamente eliminado, se retira el aparato del fuego, se deja enfriar, se lava el tubo con muy poca agua y se hace el dosaje de cloruros y bromuros en conjunto, por el procedimiento Charpentier Volhard.

#### DOSAJE DEL IODO

Otro dosaje argentimétrico, efectuado en un volumen igual ó proporcional, del líquido halogénico, dará la cantidad de cloruros, bromuros y ioduros en c. c. de nitrato de plata normal décimo. Restando de esta cantidad la empleada en el dosaje anterior, se obtendrá, con una gran exactitud, la cantidad de nitrato de plata correspondiente al iodo.

#### EXPERIENCIAS

Hemos realizado nuestros ensayos en el orden siguiente:

*Volumen:*

- 1) KI, constante, KBr y NaCl, crecientes.
- 2) KI, KBr y NaCl, iguales y crecientes.

Cuadro XI

IODUROS, BROMUROS Y CLORUROS  
DOSAJE DE BROMUROS EN PRESENCIA DE CLORURO Y BROMUROS

KI c. c.	KBr 100 c. c.	NaCl 100 c. c.	NaNO <sub>2</sub> 2000 c. c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2000 c. c.	H <sub>2</sub> O c. c.	Volim. total c. c.	AgNO <sub>3</sub> N/10 c. c.	OBSERVACIONES
1	5	5	10	5	39	65	1.0	1 c. c. IK: 1 c. c. AgNO <sub>3</sub> N/10; tiempo máximo 30'. Temperatura próxima á la ebullición.
1	10	10	»	»	29	»	1.0	
1	20	20	»	»	9	»	1.0	
5	5	5	»	»	35	»	5.0	
10	1	10	»	»	20	»	9.8	
20	20	20	»	»	---	»	19.7	

Este cuadro demuestra la exactitud de nuestro procedimiento para el caso de una mezcla de los tres halógenos, é indica que cualesquiera que fuere la proporción en que se encuentren en la mezcla, el iodo cloro ó bromo, los resultados no se afectan de ningún modo, quedando subsistente el rigorismo de las relaciones de nitrato de plata empleado.

#### GENERALIZACIÓN DEL METODO DE DOSAJE DE IODUROS

En el caso de hallarse asociadas pequeñas cantidades de ioduros á un exceso tal de cloruro de sodio cuya titulación con nitrato de plata normal décimo, fuese imposible aún recurriendo al empleo de porciones alicuotas, porque en dicho caso la cantidad de iodo quedaria extremadamente reducida; resolvemos la dificultad con el procedimiento siguiente, basado en la propiedad que tiene el alcohol de 90° centesimales, de disolver los ioduros y no el cloruro de sodio.

#### PRACTICA DEL PROCEDIMIENTO

Pueden presentarse dos casos: 1°. soluciones de sales; 2°. sales cristalizadas. Las primeras se evaporan á sequedad previamente neutralizadas, quedando así, referidas al segundo caso.

Se pesa una cantidad dada de la sustancia, se pulveriza y se trata en caliente, con alcohol de 90°; se filtra el líquido y se repite una vez más el tratamiento. Los líquidos alcohólicos se evaporan en

una cápsula á sequedad y el residuo, que contiene la totalidad de los ioduros, se disuelve en 100 c. c. de agua.

En 50 c. c. de esta solución exactamente medidos, se efectúa la eliminación del iodo empleando el aparato de la figura 1, y los reactivos, en la proporción ya conocida de 10 c. c. de nitrito de sodio y 5 c. c. de ácido sulfúrico al 20 %. Luego se hace una titulación por el método de Charpentier Volhard.

En los 50 c. c. restantes, se determina el número de c. c. de nitrato de plata  $n/10$ , que exige la mezcla de los halógenos disueltos. La diferencia de c. c. entre ambas titulaciones, corresponderá al iodo desalojado en la mitad del peso de la sustancia empleada.

Este procedimiento es perfectamente aplicable al dosaje de ioduros en las aguas y en las sales, por cuanto realiza una verdadera concentración de aquéllos, eliminando casi en su totalidad la sal predominante, es decir el cloruro de sodio.

Terminamos aquí nuestra exposición referente al caso de los ioduros, dejando demostrada la posibilidad de separar, única y totalmente, el iodo de las mezclas halogénicas por la acción combinada del ácido sulfúrico y de un nitrito alcalino, mediante el empleo del aparato de la figura 1, que hemos descrito en oportunidad en el curso de este trabajo.



## CAPITULO VI

### BROMUROS Y CLORUROS. DETERMINACION CUANTITATIVA DEL BROMO EN LOS BROMUROS

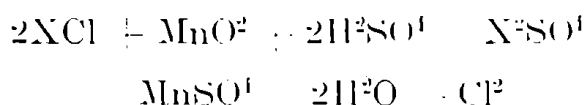
Trataremos en este capítulo de los medios de eliminación total del bromo en los bromuros, con el propósito de efectuar su dosaje.

Hemos ensayado la mayor parte de los procedimientos que se han propuesto hasta el presente, para descomponer los bromuros alcalinos y poner el bromo en libertad; pero, si bien es cierto que esta operación es relativamente sencilla cuando se trata de un bromuro alcalino puro, no lo es menos, que las dificultades se hacen abrumadoras en cuanto dichos bromuros se hallan asociados á cloruros.

Sucede, pues, que tratándose de un bromuro, los métodos pueden ser perfectamente cuantitativos y dejar de serlo por completo, desde el momento que

coexista un cloruro. Esta acción perturbadora del cloro, se explica con facilidad siempre que se recuerde que los reactivos que reducen los bromuros, ejercen en general, también la misma acción sobre los cloruros.

En efecto, si hacemos actuar el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico sobre un cloruro, se desprenderá el cloro de acuerdo con la ecuación que sigue:



que no es otra, sino la que sirve para prepararlo.

Pero, si en vez de emplear cloruros, tuviéramos bromuros, la reacción se verificaría del mismo modo, con liberación de bromo, siendo este el método general de su preparación.

Ahora bien, en el supuesto de que ambas sales halogénicas, es decir, cloruros y bromuros, se hallaren conjuntamente, se produciría cloro y brome, lo que hace de todo punto imposible la separación del bromo exento de cloro. Tal es el caso de la mayoría de los oxidantes, que actuando de esta manera, imposibilitan ver el momento en que todo el bromo ha desaparecido.

Hemos estudiado, con suma atención y cuidado, este problema, y podemos anticipar que lo hemos resuelto de un modo favorable, valiéndonos de clor-

tos recursos cuya descripción hará el objeto de este capítulo.

Para efectuar las experiencias que servirán de base á nuestro procedimiento de dosaje del bromo en presencia de cloruros, debemos, ante todo, describir el aparato que va representado en la figura adjunta.

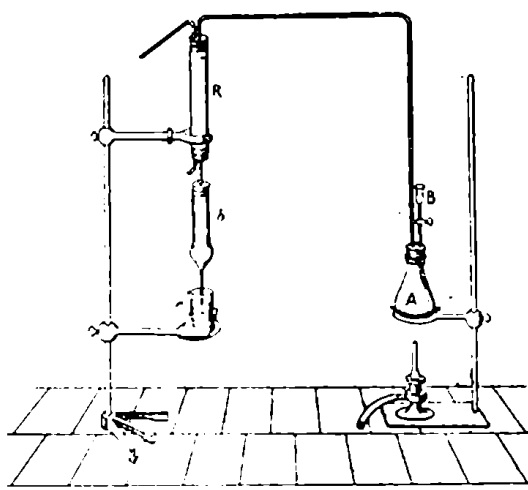


FIG. II

Es, como puede verse, un aparato destilatorio, formado por un frasco de Erlenmeyer (A) de 200 c. c. de capacidad, cerrado por un tapón de goma que lleva dos tubos, uno corto (B), provisto en la extremidad de un embudo de llave, y el otro de mayor longitud, doblado dos veces, cuya rama ascendente mide 0,40 m., la transversal 0,30 m. y la descendente, de 0,30 m., munida de un refrigerante (R); lleva en su extremidad, sujeta por un tapón de goma, la

pequeña alargadera (b), que pesca en el recipiente. El diámetro interno de este tubo, es de 0,004 metros.

CONDICIONES DE SEPARACIÓN  
DEL CLORO DE UN CLORURO.—INFLUENCIA DE LOS  
VOLÚMENES Y DEL GRADO DE DILUCIÓN;  
FORMACIÓN DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO Y NO DE CLORO

Si se hace hervir en el frasco de Erlenmeyer (A) una solución que contenga.

60 c. c. de cloruro de sodio al 1 %,  
10    " de ácido sulfúrico al 20 %,  
5 gramos de bióxido de manganeso,

cuyo volumen total es 70 c. c., y se reciben los vapores enfriados en el vaso colector (c), que contiene una solución de ioduro de potasio, no se notará coloración alguna durante un tiempo relativamente largo, lo que significa, que es posible hacer hervir un cloruro con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico, en ciertas condiciones, sin que se descomponga la más mínima porción, la cual sería acusada por el iodo desalojado.

El tiempo que puede durar la ebullición sin que se manifieste iodo libre, en el vaso (c), oscila entre 10 y 12 minutos. Esto prueba que en el volumen de 70 c. c., los reactivos mencionados permanecen inactivos, *no desprendiendo cloro en absoluto.*

Estudiaremos pues, este fenómeno interesante, á fin de establecer la causa que lo preside.

¿Por qué la mezcla referida no da cloro sino después de 10 ó 12 minutos?

Vamos á explicar lógicamente el proceso de esta reacción y luego, valiéndonos de la experiencia, comprobaremos nuestros asertos al respecto.

Lo que sucede es lo siguiente: al cabo del tiempo establecido, 10 ó 12 minutos, el líquido del vaso colector ha aumentado mucho de volúmen, en razón á que no ha cesado de destilar; por cuyo motivo, el volumen de las soluciones contenidas en el frasco de Erlenmeyer, ha disminuído en la misma cantidad. Pero, como el ácido sulfúrico no es volátil á esa temperatura, se ha concentrado, y en lugar de tener un título de 20 %<sub>v</sub>, resulta ser mucho más fuerte, siendo en estas condiciones, cuando, á causa de la elevación del punto de ebullición del líquido, actúa sobre el cloruro en presencia del bióxido de manganeso, produciendo cloro.

Como se vé, la formación de dicho halógeno, dependería simplemente, según esto, de la concentración del ácido sulfúrico, producida por la evaporación del agua de las soluciones.

Hemos efectuado la siguiente experiencia, que juzgamos decisiva, con el propósito de demostrar que, evitando la evaporación de los líquidos en el frasco (A), deja de producirse cloro.

Al efecto, hemos colocado en la rama *ascendente* del tubo, el refrigerante que en la figura 2, se encuentra dispuesto en la rama descendente, con el objeto de obtener la total condensación del vapor de agua é impedir así, toda disminución en el volumen de la solución ya mencionada que se halla en el frasco (A). En estas condiciones, puede hacerse hervir el líquido durante 30 minutos ó una hora, sin que se produzca la menor traza de cloro en el vaso colector, pero, tampoco el volúmen de las soluciones se habrá modificado, permaneciendo, por consecuencia, constantes, tanto su punto de ebullición como el grado de concentración del ácido sulfúrico.

No puede negarse que estos hechos sirven para demostrar que la liberación de cloro en un cloruro, es función del grado de concentración del ácido sulfúrico y de ninguna manera de la cantidad de cloruros; esto último dentro de ciertos límites, que para nosotros son los de los ensayos consignados. Esto es, que en un volúmen de 60 c. c. tanto es que se haya disuelto 0.01 como 0.60 centigramos de cloruro de sodio, toda vez que en la solución se hallen presentes, 10 c. c. de ácido sulfúrico al 20 % y que el volúmen mencionado no sufra una disminución muy grande, porque llegaría un momento en el cual, destilaría una cantidad de agua suficiente para concentrar el ácido y ponerlo en condiciones de obrar sobre el cloruro.

El aparato que hemos descrito, figura 2, es el mismo que adoptaremos para efectuar los análisis cuantitativos de bromo, de que nos ocuparemos en el capítulo siguiente.

## CAPITULO VII

### BROMUROS—ELIMINACION DEL BROMO—DOSAJE

En las investigaciones que haremos, el tipo de la solución de bromuros será el 1 % de KBr.

Partiremos de 1 c. c. (0.01 gr. KBr.), diluido en 59 c. c. de agua destilada; iremos aumentando el bromuro hasta llegar a los 60 c. c. (0.60 gr.), disminuyendo el agua proporcionalmente al aumento de aquél.

Los reactivos permanecerán constantes, á saber: 10 c. c. de ácido sulfúrico al 20 %, 5 gramos de bióxido de manganeso.

Usaremos en estos dosajes, el aparato ya descrito, fig. 2, recojiendo los líquidos destilados en el vaso colector con una solución de ioduro de potasio al 50 %.

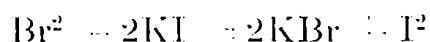
Calentaremos el líquido del frasco de Erlenmeyer y desde el momento en que comience la ebullición,



contaremos el tiempo que emplee en pasar totalmente el bromo. Este tiempo, para las cantidades comprendidas entre 0.01 y 0.60 gramos, no alcanza á 5 minutos. En efecto, entre el segundo y tercer minuto de ebullición pasa de golpe, por así decirlo, todo el bromo; pero, dejamos transcurrir los cinco minutos, á fin de asegurar la absoluta ausencia de aquél en el aparato.

#### DOSAJE

Nos ha sido fácil de observar que las cantidades de bromo que pasan, son matemáticamente exactas; con este objeto lo hemos dosado valiéndonos del hiposulfito de sodio, normal décimo. El mecanismo del dosaje volumétrico, como se sabe, es bien sencillo; el bromo al descomponer el ioduro de potasio contenido en el vaso colector, pone en libertad una cantidad equivalente de iodo; el que es dosado con la solución normal décima de hiposulfito de sodio, de acuerdo con la ecuación:



En el cuadro de experiencias que sigue, se hallará la comprobación de lo que acabamos de exponer.

Cuadro XII

## BROMUROS

KBr 100 c.c.	H <sup>2</sup> SO <sup>1</sup> 2000 c. c.	Mn O <sup>2</sup> gram.	H <sup>2</sup> O c. c.	Volum. total c. c.	S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Na <sup>3</sup> N 10	OBSERVACIONES
1	10	5	59	70	0.8	1 c. c. KBr; 0.8 S <sup>2</sup> O <sup>3</sup> Na <sup>2</sup> N. 10 Temperatura de ebullición Tiempo 5'
5	»	»	55	»	4.1	
10	»	»	50	»	8.0	
15	»	»	45	»	12.0	
20	»	»	40	»	15.9	
30	»	»	30	»	23.9	
40	»	»	20	»	31.8	
50	»	»	10	»	39.8	
60	»	»	---	»	47.7	

Ahora que hemos visto la posibilidad de eliminar todo el bromo de un bromuro, mediante la acción combinada del ácido sulfúrico al 20 % y del bióxido de manganeso, pasaremos á estudiar el proceso, que nos servirá para el dosaje del mismo halógeno en presencia de cloruros. A priori, podemos afirmar, que no habrá inconveniente de ningún género, después de haber establecido que los cloruros no son descompuestos por los mismos reactivos en idénticas condiciones. Sin embargo, en un trabajo de la índole del que nos ocupa, es necesaria la comprobación de todas las afirmaciones por la práctica.

Cuadro XIII

BROMUROS.—DOSAJE EN PRESENCIA DE CLORUROS

KBr 1.00 c.c.	NaCl 1.00 c.c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.00 c.c.	H <sub>2</sub> O c.c.	MnO <sub>2</sub> gm.	Volum. total c.c.	Volum. desc. c.c.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N 10 c.c.	OBSERVACIONES
1	1	10	58		70	1.5	0.8	1 c.c. KBr O, 8 c.c. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> normal décimo.
1	5		54				0.8	
1	10		49				0.8	
1	15		44				0.8	Bromuro constante, cloruro variable.
1	20		39				0.8	
1	25		34				0.8	
1	30		29			4.7	0.8	
1	35		24			1.7	0.8	
1	40		19			1.5	0.74	
1	50		9			1.0	0.8	

Cuadro XIV

BROMUROS. — DOSAJE EX PRESENCIA DE CLORUROS

KBr 1 0 0 c.c.	Na Cl 1 0 0 c.c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 0 0 c.c.	H <sub>2</sub> O Mn O <sub>2</sub>		Volum. total c.c.	Volum. dest. c.c.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N 10 c.c.	O B S E R V A C I O N E S
			c.c.	gm.				
1	1	10	58	5	70	4.5	0.8	1 c.c. KBr: O, 8 c.c. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> normal décimo.
5	1	»	54	»	»	»	4.0	
10	1	»	48	»	»	»	8.0	
15	1	»	44	»	»	»	11.8	Bromuro variable, cloruro constante.
20	1	»	39	»	»	»	15.8	
25	1	»	34	»	»	»	19.9	
30	1	»	29	»	»	5.0	24.0	
35	1	»	24	»	»	4.7	27.8	
40	1	»	19	»	»	4.9	31.9	
50	1	»	9	»	»	5.0	39.5	

Cuadro XV

BROMUROS. — DOSAJE EX PRESENCIA DE CLORUROS

KBr 1 0 0 c.c.	Na Cl 1 0 0 c.c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 0 0 c.c.	H <sub>2</sub> O Mn O <sub>2</sub>		Volum. total c.c.	Volum. dest. c.c.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N 10 c.c.	O B S E R V A C I O N E S
			c.c.	c.c.				
5	5	10	50	5	70	4.0	4.0	1 c.c. KBr: O, 8 c.c. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> normal décimo.
10	10	»	40	»	»	4.5	8.0	
15	15	»	37	»	»	4.5	11.8	
20	20	»	20	»	»	4.5	15.7	Cantidades iguales y crecien- tes de bromuros y cloruros.
25	25	»	10	»	»	5.0	19.8	
30	30	»	—	»	»	4.5	23.7	

Como se puede observar, las cantidades de bromo deducidas de la columna del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/10$ , corresponden exactamente al peso de bromuro disuelto, y en ningún caso se hallan afectadas por la influencia del cloro, quedando, una vez más, demostrado que dicho metaloide no se produce, en las condiciones en que se han efectuado las experiencias.

En lo que se refiere á la duración de la destilación del bromo, se ve que ha sido sensiblemente constante, no pasando en ningún caso de cinco minutos.

---

## CAPITULO VIII

### GENERALIZACION DEL METODO DE DOSAJE DE BROMUROS Y CLORUROS

Como se habrá visto por la descripción que hemos hecho anteriormente, y por los cuadros de bromuros y cloruros, la máxima de cloruro de sodio ha sido de 60 centigramos. Es indudable que para el análisis corriente de aguas de pezo, el procedimiento no ofrece la menor dificultad, pero tratándose de análisis de aguas de mar y con mayor razón de sales, un serio inconveniente se presenta, y en particular cuando la proporción de bromo sea excesivamente exigua: queremos referirnos al caso de muestras cuyo tenor en cloruro de sodio fuese superior al 1<sup>o</sup> 00, en las que habría que practicar diluciones para colocarlas en las condiciones establecidas en los cuadros. Por otra parte, estas diluciones traerían aparejadas otras tantas con res-

pecto al bromo, de donde resultaría, que la determinación cuantitativa del mismo, quedaría afectada en su exactitud.

Estas restricciones constituirían una limitación perjudicial para la aplicación de nuestro método, por lo que hemos querido estudiar y resolver la mejor manera de hacer de aquél un procedimiento general, perfectamente aplicable á todos los dosajes de bromuros y cloruros, cualesquiera que fuere la proporción de cloruros que se hallare presente.

En este capítulo nos ocuparemos del asunto, habiéndolo resuelto satisfactoriamente de un modo por todos conceptos, sencillo.

#### PRINCIPIOS

Cuando se destila una solución de cloruro de sodio y bromuro de potasio, en que las proporciones del cloruro sean 1, 2, 3, 10 ó más por ciento, y las del bromuro oscilen entre 0, 1 y 0.30, de tal modo que los volúmenes no pasen de 60 c. c., en presencia de 10 c. c. de ácido sulfúrico al 20 % y 5 gramos de bióxido de manganeso; todo el bromo pasa entre el segundo y el tercer minuto, pudiéndose considerar que 5 minutos son más que suficientes para su total eliminación.

Pero, tratándose de soluciones en que el cloruro de sodio es superior á un gramo en los 60 c. c., no es posible evitar la descomposición de una mínima



porción de aquella sal; al cabo de 5 minutos habría pasado todo el bromo y una pequeña cantidad de cloro, lo cual dificultaría la aplicación de nuestro procedimiento.

Ahora bien, si en vez de recoger el bromo con los rastros de cloro, en la solución de ioduro de potasio, lo hacemos en otra de sulfito alcalino (sodio ó potasio), todo el bromo y el cloro quedarán fijados al estado de cloruro y bromuro alcalinos. Si descomponemos, mediante el ácido sulfúrico, el excedente de sulfito y eliminamos por el calor el anhídrido sulfuroso formado, nos resultará una solución ácida de cloruro y bromuro alcalinos, en la cual la proporción en que se encuentre el cloro, será insignificante con relación al bromo. Aplicando á esta solución nuestro método ya conocido, obtendremos por destilación todo el bromo sin rastros de cloro.

Como puede verse, sometemos el bromo á una doble destilación. La primera, tiene por objeto purgar de cloro la solución bromurada, realizándose con ella una verdadera destilación fraccionada, pues pasa, según se ha dicho, todo el bromo en los cinco primeros minutos de ebullición, aunque no exento de cloro, pero en cualquier caso, la proporción en que se encuentra este último, es bastante reducida; á tal punto, que en una operación hecha con 10 gramos de cloruro de sodio y 10 centigramos de

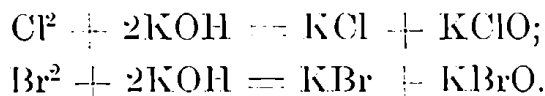
bromuro de potasio, obtuvimos una cantidad de cloro inferior á 5 centigramos, después de cinco minutos de destilación.

Se nota claramente, por este experimento, la importancia que asume la destilación previa mencionada, puesto que con su auxilio podemos colocarnos dentro de las condiciones de nuestro procedimiento, aunque las cantidades de cloruros asociados al bromuro, sean demasiado grandes.

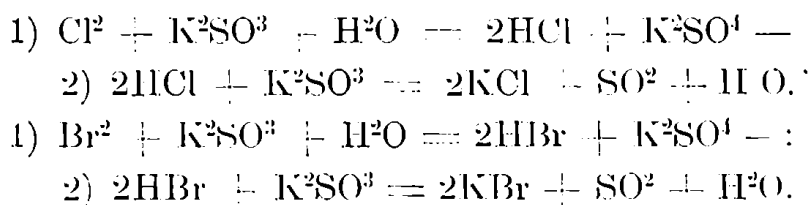
#### PRÁCTICA DEL PROCEDIMIENTO

Se coloca en el aparato 60 c. c. de la solución rica en cloruros, en la que se va á dosar el bromo, se añaden 10 c. c. de ácido sulfúrico al 20 % y 5 gramos de bióxido de manganeso y se destila durante cinco minutos, contando el tiempo según ya se advirtió, desde que comienza la ebullición; se recogen los productos de la destilación en el vaso colector, no ya con ioduro de potasio, sino con *sulfito de sodio ó potasio* al 10 % (5 á 10 c. c.)

Esta sal tiene por objeto descomponer los hipocloritos y hipobromitos que se formarían, en parte, al recoger los vapores de cloro y bromo en una solución alcalina, cuya formación obstaculizaría el dosaje ulterior del bromo, siendo esa la causa que nos ha impelido á usar los sulfitos en remplazo de los hidratos alcalinos, que obrarían en el sentido expresado por las ecuaciones siguientes:



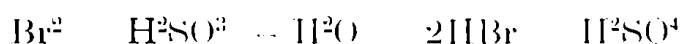
Mientras que los sulfitos experimentan una oxidación y no producen dichos compuestos oxigenados.



Tomemos así, en el líquido del vaso colector, todo el bromo de la solución asociado á una pequeñísima porción de cloro de la misma, ambos halógenos al estado de bromuro y cloruro, sin hipobromito ni hipoclorito y con el excedente de sulfito no descompuesto.

Llegado este punto, trataremos de eliminar el resto de sulfito, á cuyo efecto, colocaremos el líquido y aguas de lavaje del vaso colector, cuyo volumen total no deberá pasar de 40 c. c., en el frasco de Erlenmeyer del aparato figura 1, con 10 c. c. de ácido sulfúrico al 20 %, y luego de adaptarlo el tubo condensador, calentaremos durante cinco minutos á lenta ebullición. La eliminación del ácido sulfuroso es indispensable, por cuanto si quedara en el aparato destilatorio, ejercería un efecto contraproducente, impidiendo la formación de bromo libre. Separamos el tubo, llevamos el volumen á 60 c. c. con agua, enfriamos los líquidos, agregamos 5 gra-

mos de bióxido y montamos nuevamente el aparato destilatorio, representado en la figura 2, pág. 42. En estas condiciones, recojemos los productos de la destilación en ioduro de potasio, colocado en el vaso colector; pero es menester hacer notar que la operación debe continuarse por 15 minutos, siendo esto debido á la acción reductora de pequeñas porciones de anhídrido sulfuroso, que han debido quedar en el líquido, las que retardan la destilación del bromo en virtud de la reacción que sigue:



Como en dicho tiempo, el líquido del frasco puede concentrarse mucho, es conveniente adicionarle una cierta cantidad de agua, para cuyo efecto, utilizaremos el embudo de llave (B), fig. 2. Hemos calculado, para un aparato de las dimensiones y capacidad del que nos ocupa, que el volumen destilado se halla con el tiempo en la relación de: 1 c. c.: 1'; de donde deducimos que deberá ponerse en el embudo 15 c. c. de agua destilada, y hacerla caer discrecionalmente en el frasco (A), á medida que vaya aumentando el volumen destilado en el vaso colector.

Una vez terminada la operación, se retira la alargadora, se lava cuidadosamente, recojiendo el agua de los lavajes en el vaso colector y se titula con hiposulfito de sodio normal décimo, el iodo libre equivalente al bromo destilado.

#### INFLUENCIA DE LOS NÍTRATOS

Como es común la presencia de nitratos en las aguas, hemos querido conocer la influencia que ellos podrían ejercer en la aplicación de nuestros procedimientos de dosaje, y al efecto, hemos operado con nitrato de potasio en solución al 1 ‰.

Los cuadros que van á continuación, demuestran que dicha sal carece por completo de acción en los resultados de los dosajes: pudiendo por consecuencia, encontrarse asociada á cloruros, bromuros y ioduros.

Cuadro XVI

## INFLUENCIA DE LOS NITRATOS. — CLORUROS

$\text{KNO}_3$ c. c.	$\text{NaCl}$ c. c.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 20 <sup>o</sup> c. c.	$\text{AuO}_2$ gram.	$\text{H}_2\text{O}$ c. c.	Volum. total c. c.	Tiempo	Volum. dest. c. c.	Sal total	OBSERVACIONES
10	—	10	—	40	60	30'	30	incl.	Franca ebullición
5	1	»	—	41	»	15'	17	»	No se produce Cl.
5	5	»	—	40	»	»	16	»	»
5	10	»	—	35	»	»	»	»	»
5	15	»	—	30	»	»	»	»	»
5	20	»	—	25	»	»	15	»	»
5	25	»	—	20	»	»	»	»	»
5	30	»	—	15	»	»	16	»	»
5	40	»	—	5	»	»	»	»	»
5	50	»	—	—	65	»	17	»	»
5	60	»	—	—	75	»	18	»	»

Cuadro XVII

## CLORURO Y IODURO. — DOSAJE DE CLORUROS POR ELIMINACIÓN DE IODO

KNO <sub>3</sub> 10.0 c. c.	Na Cl 10.0 c. c.	KI 10.0 c. c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.0 c. c.	NaNO <sub>2</sub> 20.0 c. c.	H <sub>2</sub> O 20 c. c.	Volúm. c. c.	Tempo	AgNO <sub>3</sub> N 10 c. c.	OBSERVACIONES
5	1	1	15	10	18	40	30'	1.6	1 c. c. NaCl; 1, 6 AgNO <sub>3</sub>
5	5	2	»	»	13	»	»	8.0	normal décimo.
5	10	3	»	»	7	»	»	15.8	
5	15	4	»	»	1	»	»	23.7	Temperatura: de franca
5	20	5	»	»	»	45	»	31.1	ebullición.
5	30	10	»	»	»	60	»	47.4	

Cuadro XVIII

## BROMURO Y CLORURO

KNO <sub>3</sub> 10.0 c. c.	Na Cl 10.0 c. c.	K Br 10.0 c. c.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20.0 c. c.	MnO <sub>2</sub> 5 gram.	H <sub>2</sub> O 20 c. c.	Volúm. c. c.	Tempo	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N 10 c. c.	OBSERVACIONES
5	1	1	10	5	13	60	4.5	0.8	1 c. c. KBr; 0,8 c. c.
5	5	5	»	»	35	»	»	4.0	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> normal dé-
5	10	10	»	»	25	»	»	8.0	cimo.
5	15	15	»	»	15	»	»	11.8	
5	20	20	»	»	5	»	»	16.0	Temperatura: de
5	30	30	»	»	»	75	»	23.7	franca ebullición.

DOSAJE HALOGENIMÉTRICO DE ALGUNAS AGUAS Y SALES  
DEL PAÍS

Aguas de mar.—Hemos aplicado nuestro procedimiento de dosaje á varias muestras de agua de Mar del Plata, que debemos á la fineza del Sr. Argentino Valentini. Corresponden á los siguientes puntos: Muelle Luro, Torreón, Playa del Cementerio y Cabo Corrientes.

También presentamos un cuadro con diez resultados analíticos de aguas de la costa Patagónica, por cuyas muestras, quedamos muy agradecidos al Sr. Piloto de la Armada Nacional, D. Manuel Guozdon y al Sr. ayudante del Laboratorio Don Pedro E. Miranda.

Las muestras de las salinas de Guaquini, nos las ha proporcionado el subdirector de sección de este Laboratorio, Sr. Eduardo Iribar.



AGUAS DE MAR

PROCEDENCIA	LUGAR	Cloro	Bromo	total	OBSERVACIONES
		o/oo	o/oo	o/oo	
Mar del Plata	Muelle Luro	18.250	0.044	—	á 4 metros
» » »	Torreón	18.560	0.045	—	marea fuerte
» » »	Playa del Cementerio	18.600	0.040	—	superf. calmo
» » »	Cabo Corrientes	19.440	0.056	V	» » »
Baía Blanca	Arroyo Parejas	21.660	0.065	V	» » »
Océano Atlántico	360 ml. P. Delgada	18.216	0.024	—	superficial
» » »	250 ml. P. Delgada	18.420	0.040	—	» » »
» » »	66 ml. N. E. P. Delgada	19.896	0.064	—	» » »
» » »	Golfo Nuevo	18.930	0.020	—	» » »
» » »	Bahía Camarones	18.840	0.040	—	» » »
» » »	Golfo Sn. Jorge	18.798	0.052	—	» » »
» » »	Río Deseado	18.490	0.040	—	» » »
» » »	Bahía Desvelos	18.200	0.040	—	» » »
» » »	San Julián	18.204	0.036	—	» » »
» » »	Entre R. Gallegos y R. Sta. Cruz. 50 ml.	18.174	0.016	—	á 41 brazas

AGUAS DE SALINAS DE GUAMINI

Lugar	Cloro o/o	Bromo o/o	total o/o
Laguna del Monte	10.530	0.021	V
—	3.760	0.001	—

Hemos terminado nuestro trabajo, y abrigamos la esperanza de haber desarrollado el tema que nos impusimos lo mejor que nos ha sido posible. Puede ser que no hayamos dicho todo lo necesario, pero lo que se ha leído en las pocas páginas anteriores, ha sido cavilado y estudiado á fondo, sin omitir tiempo ni experimentación.

Nuestro más vivo deseo, será el de haber realizado un esfuerzo útil y digno de ser prosiguído y perfeccionado, por quienes con más inteligencia y competencia que el autor quieran tomarse la molestia.

Mientras tanto nos hacemos un honor en declarar que no damos por agotado el asunto tratado en esta tesis, y que por el contrario, persigueremos la senda de su perfeccionamiento.

## RESEÑA BIBLIOGRAFICA

### IODUROS

*H. Baubigny y F. Rivals* (1). Separación del cloro y bromo, por transformación del iodo en ácido iódico. El principio del método es el siguiente: el ioduro es transformado en iodato por permanganato de potasio en medio alcalinizado con carbonato de sodio, el bromo es separado por destilación después de adicionar el líquido de sulfato de cobre y permanganato de potasio. El cloro es enseguida eliminado por el mismo permanganato, pero en solución acidulada con ácido sulfúrico.

— —

*E. Rupp y L. Horn* (2). En el dosaje volumétrico de iones iodo, en presencia de iones bromo

(1) Academia de Ciencias, 30 Noviembre de 1903.

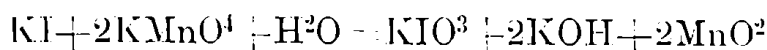
(2) Archivos de Farmacia T. 244, p. 405-411, 1905.

y cloro, se evita la destilación del iodo puesto en libertad con una sal férrica, por permanganato de potasio. Ver detalles en el original.

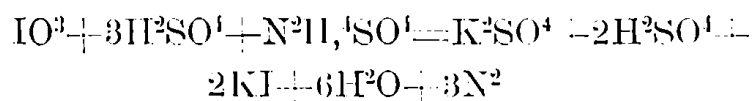
*E. H. Cook* (1) Pone en libertad el iodo, por medio del agua oxigenada y del ácido acético, en cuyas condiciones dice, que estos reactivos no actúan sobre cloruros ni bromuros.

*M. Riegler* (2). El principio del método reposa en los hechos siguientes:

(1. Los ioduros en solución alcalina son transformados en iodatos por permanganato de potasio:



2). Tratando los iodatos por el sulfato de hidrazina, esta sal es descompuesta con desprendimiento de ázoe:



Se puede pues, midiendo los volúmenes de ázoe obtenido, calcular la cantidad de iodo.

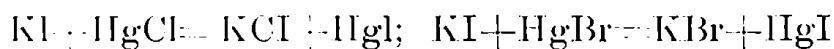
Ogr.001 N:Ogr.00394KI; ó sea Ogr.00301 I.

(1) Journ. of chem. Soc. 1885, p. 471 (Supl. 1893-94 de la Enc. Guareschi.

(2) Zeitsc. f. analyt. chemie, 1907, p. 315) de los Ann. de Chimie Analyt. 1907.

*O. Wentzli* (1) El autor se basa en los siguientes principios:

Si á una solución de ioduro potasio se añade calomel, ó bromuro mercurioso, el iodo se precipita también al estado de ioduro mercurioso, en tanto que el cloro y el bromo, quedará en la solución, según la ecuación:



Para separar el iodo del cloro, el autor precipita con nitrato de plata ambos halógenos en una porción determinada de los líquidos que se analizan, y en otra porción, también conocida, precipita el iodo con calomel, filtra y dosa el cloro con nitrato de plata. Por diferencia obtiene el iodo. Para separar el iodo del bromo, opera de un modo análogo, pero emplea el bromuro mercurioso en reemplazo del calomel.

— — —  
*Stanley, Benedict y J. F. Snell* (2). Los autores utilizan la diferente acción que los halógenos poseen sobre los iodatos, ó mejor dicho sobre las sales de plata. Para dosar el iodo

---

(1) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1905, p. 696. de los Ann. de Chimie Analyt. 1906.

(2) Journ. of. Amer. Chemie Soc. 1903, p. 1138, de los Ann. de Chimie Analyt. 1904.

operan sobre una cantidad de sustancia que no contenga más de 0,50 gr. de iodo y 0.15 de cloro, disuelto en agua; agregan dos veces la cantidad teórica de iodato de potasio y acidulan la solución con cuatro ó cinco c. c. de ácido acético al 30 %; el iodo puesto en libertad, es extraído del líquido acuoso, por agitación con 30 ó 40 c. c. de sulfuro de carbono; este disolvente separado y luego filtrado sobre filtro humedecido, separado el sulfuro de carbono, el iodo lo dosan con hiposulfito de sodio normal décimo, en presencia de engrudo de almidón.

Para determinar el cloro, la solución acuosa proveniente de la filtración del sulfuro de carbono, se trata con 5 cc. de ácido nítrico, (D: 1,18), y es llevada á ebullición hasta que todo el bromo puesto en libertad, haya sido expulsado. El exceso de iodato empleado, es destruido por adición de un pequeño exceso de ioduro de potasio, y el líquido se hace hervir hasta decoloración; se añade dos ó tres cc. de ácido nítrico, si todo el iodo no hubiera sido eliminado, al cabo de diez minutos de ebullición; el líquido es exactamente neutralizado con carbonato de sodio; luego se añade una pequeña cantidad de carbonato de calcio, para estar seguros

de la neutralización, y se titula el cloro con nitrato de plata normal décimo, empleando el cromato de potasio como indicador.

Hemos ensayado este procedimiento, y aparte de ser largo y engorroso en su aplicación, falla con mucha frecuencia tratándose de soluciones pobres en cloruros ó ricas en bromuros; en el primer caso, se pierde cloro, y en el segundo, no se elimina totalmente el bromo.

— — —  
*Gooch y Brooks—Jannasch y Aschoff.* Introducen la mezcla en un aparato destilatorio con ácido sulfúrico y nitrato de potasio, evitando un gran exceso. Hacen pasar una corriente de vapor de agua y recogen el iodo y el ácido nitroso desprendidos, en una solución de hidrato alcalino adicionada de agua oxigenada.

*Imbert y Comptu* (1) Los autores separan el iodo con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido crómico, en frío; siguiendo después el procedimiento de A. Barnot, es decir, agotando con sulfuro de carbono la solución y dosando el iodo con hiposulfito normal décimo.

— — —  

---

(1) Bull de Pharmacie du Sud-Est.; Marzo de 1899. De los *Annal. de Chimie.*

*H. Baubigny* (1). Precipitan las soluciones de ioduros y cloruros con nitrato de plata, recoge el precipitado y lo lava sobre un filtro, luego lo desprende, lo pone en maceración con sesquicarbonato de amonio (100 grms. de sal, 20 c. c. de amoniaco al 20 %, y agua hasta un litro). Al cabo de algunos minutos se deja enfriar, filtra decantando el líquido, repitiendo esta operación dos veces lava en el filtro el precipitado de ioduro de plata con agua amoniaca (1: 1). después deseca, y pesa. El cloruro es precipitado con ácido nítrico y dosado como de ordinario.

*Bougault* (2). Separa los tres halógenos por un método gravimétrico semejante al clásico de las precipitaciones con nitrato de plata y que consiste :

1) en precipitar con nitrato de plata, y pesar el precipitado mixto; 2) en convertir el cloruro de plata la totalidad del precipitado y pesarlo; 3) en separar el iodo por cloruro de paladio ó ponerlo en libertad con un oxidante y disolverlo en sulfuro de carbono. El autor ha pensado poder reemplazar la

(1) Comptes Rendus de l'Academie de Sciences, de 17 de Febrero de 1908.

(2) Journal de Pharmacie et Chimie, 1899, p. 18.



segunda operación, por la reducción con cinc y ácido sulfúrico, del precipitado mixto de las tres sales halogénicas de plata, y pesar la cantidad de plata reducida. Es necesario que las limaduras de cinc, sean completamente solubles en el ácido sulfúrico.

*Bouhigny y Ricals* (1) Basan los autores el procedimiento en el hecho de que el ácido bórico puro, actuando *en frío*, sobre los ioduros, bromuros y cloruros, desplaza el ácido iohídrico, mientras no actúa sino en caliente, sobre los cloruros y bromuros.

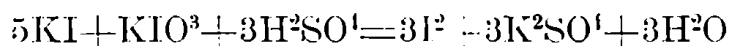
-----  
*P. Felgenauer* (2) Separa el iodo de una mezcla de los tres halógenos, del siguiente modo: Oxida con permanganato de potasio en exceso los ioduros, transformándolos en iodatos, para lo cual calienta la solución del ioduro adicionada de una pequeña porción de carbonato de potasio, con el permanganato; debiendo el líquido quedar color rosa; destruye luego, el exceso de permanganato con algunas gotas de alcohol, agregadas mientras hierve el líquido, hasta decolorarlo; toma una porción determinada del mismo, añade ioduro de potasio y ácido sulfúrico di-

---

(1) Comptes Rendus de l'Académie de Sciences, 27 Octobre 1893.

(2) Pharmac. Zeit. 1902.

luído y determina el iodo libre con hiposulfito. Lo que sucede es que: el iodato en presencia del ioduro y del ácido se reduce lo mismo que el ioduro, según la ecuación:



El iodo correspondiente á la solución analizada, es igual á la sexta parte del dosado.

#### BROMUROS

*Imbert y Dumolard* (1) Los autores proponen tratar por nitrato de plata una solución de la mezcla de cloruros y bromuros alcalinos, se tiene un peso P, de la mezcla de cloruro y bromuros de plata; se toma el mismo peso de la mezcla de cloruro y bromuro alcalinos que se disuelven y se hace hervir la solución así obtenida, durante media hora, en presencia de persulfato de amonio. La mayor parte del bromo se desprende, y una pequeña porción pasa al estado de ácido brómico; se trata la solución por nitrato de plata, y se forma exclusivamente cloruro de plata puesto que el ácido brómico se precipita con la plata, sea p, el peso del cloruro de plata; P—p, igual al peso del bromuro de plata.

---

(1) Bull. de Pharmacie du Sud-Est Julio 1903. (Ann. Chim. Analyt. 1904).

*Wortmann.* Desplaza el bromo de los bromuros alcalinos con bióxido de plomo y ácido acético. Este método ha sido criticado por *Berglund*.

— —

*Berglund* (1) El autor funda su procedimiento en la descomposición de los bromuros con permanganato de potasio en presencia de bisulfato de potasio. El bromo puesto en libertad, se trasvasa mediante una corriente de aire á una solución de soda cáustica.

Es un método sumamente complicado y largo.

— —

*White* (2) Este autor, trata la mezcla de los halógenos con permanganato de potasio y sulfato de aluminio en corriente de anhídrido carbónico, recoge el bromo en una solución de ioduro de potasio y titula el iodo puesto en libertad, con hiposulfito normal décimo.

— —

*Schierholz* (3). Este autor, separa el bromo del cloro en una mezcla de cloruros y bromuros, con una solución de sulfato de aluminio y per-

---

(1) Zeitschrifte f. analyt. Che., T. 24, p. 184. (En el supl. Chim. Guareschi).

(2) Chem. New. T. 57, p. 233. (En la Encicl. Guareschi).

(3) Encicl. Guareschi.

manganato de potasio. El bromo destila, mientras queda el cloro; recoge el bromo en amoníaco. El aparato que emplea es bastante complicado y la operación lleva mucho tiempo.

El mismo autor tiene un procedimiento indirecto para dosaje simultáneo de los tres halógenos, en el cual solo deben hacerse dos pesadas, pero exige que ninguno de los tres se halle en pequeña cantidad con respecto á los otros, en cuyo caso habría que dosar cada una por separado.

----

*Dechan* (1). Se basa en el hecho de que una solución de bicromato de potasio descompone á la ebullición los ioduros, sin actuar sobre los cloruros ni sobre los bromuros en líquido neutro.

Separado todo el iodo, se acidula el líquido con ácido sulfúrico diluido y entonces el bromo puesto en libertad, se recoge en una solución de ioduro de potasio.

—

*G. Herrera* (2). Propone un método de separación y dosaje del cloro, bromo, iodo y cianógeno, fundado en la acción que los hidrácidos ejer-

(1) Journ. Chem. Soc. T. 49, p. 682, de la Encicl. Guareschi.

(2) Gazz. Chim. 1888, p. 244.

cen sobre los cloruros, bromuros, etc., de plata; pertenece á los métodos de análisis indirecto y tiene el inconveniente, según Guareschi, de exigir una gran precisión en las pesadas.

-----

*Lancelot y Andrews* (1). Elimina el bromo en una mezcla de cloruros y bromuros, calentando á ebullición la solución de ambos halógenos con iodato de potasio y ácido nítrico en un balón de Kjeldahl.

Este método es poco práctico.

(1) Encicl. Guareschi.

# INDICE

	PAGINA
INTRODUCCIÓN .....	17
CAPÍTULO I.—Separación de iodo de una mezcla de ioduros, bromuro y cloruros.....	21
Influencia de los nitritos en medio sulfúrico, sobre los cloruros.....	22
Influencia de los nitritos en medio sulfúrico, sobre los bromuros.....	23
CAPÍTULO II.—Aplicación del procedimiento .....	25
Descripción del aparato.....	25
Experiencias relativas á cloruros y ioduros... ..	29
Influencia de los volúmenes en la separación del iodo.....	30
Concentración del ácido sulfúrico al 20 % ....	30
Influencia del ácido sulfúrico, del calor y el tiempo en las soluciones del cloruro al 1 %... ..	32
CAPÍTULO III. Dosaje de cloruros por eliminación del iodo.	35
Experiencias con soluciones tipo, al 1 % de clo- ruro de sodio y de ioduro de potasio.....	35
Dosaje de cloruros.....	36
Determinación del título del sulfocianato.....	37
Aplicación del método á un dosaje.....	38
Experiencias relativas á bromuros y ioduros. Dosaje de bromuros por eliminación de iodo. Influencia de los volúmenes en la separación del iodo. Influencia del ácido sulfúrico, del calor y el tiempo, en las soluciones del bro- muro de potasio al 1 %.....	42
Dosaje de bromuros por eliminación de iodo. Dosaje de ioduros. Experiencias.....	45
CAPÍTULO V.—Dosaje de ioduros en presencia de cloruros y bromuros. Dosaje de iodo. Experiencias..	49

	PAGINA
Generalización del método de dosaje de ioduros. Práctica del procedimiento.....	52
CAPÍTULO VI. — Bromuros y cloruros. Determinación cuantitativa del bromo en los bromuros.....	54
Condiciones de separación del cloro de un cloruro. Influencia de los volúmenes y del grado de concentración. Formación de ácido clorhídrico y no de cloro.....	57
CAPÍTULO VII. — Bromuros. Eliminación de bromo. Dosaje.	61
CAPÍTULO VIII. — Generalización del método de dosaje de bromuros y cloruros.....	68
Principios.....	69
Práctica del procedimiento.....	71
Influencia de los nitratos.....	74
Dosaje halogenimétrico de algunas aguas y sales del país.....	77
Reseña bibliográfica.....	80

Buenos Aires, Abril 12 de 1909

Pase á la Comisión Examinadora N.º 24 para que se sirva estudiar la tesis del ex alumno Juan A. Sánchez.

OTTO KRAUSE

PEDRO J. CONI  
Secretario

Buenos Aires, Abril 23 de 1909

Los miembros de la Comisión Examinadora que suscriben, opinan que debe aceptarse la tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química, por el ex alumno Juan A. Sánchez.

ATANASIO QUIROGA, JUAN J. J. KYLE,  
FRANCISCO P. LAVALLE, M. PUIGGARI,  
E. HERMITTE.

Buenos Aires, Abril 23 de 1909

Puede imprimirse.—Archívese.

OTTO KRAUSE  
Decano.

PEDRO J. CONI  
Secretario