

ESTUDI QUÍMIC I CROMÀTIC DE NOUS INDICADORS I D'INDICADORS MIXTOS DE NEUTRALITZACIÓ*

per

MARTÍ ROSÉS I PASCUAL

Departament de Química Analítica. Facultat de Química.
Universitat de Barcelona

1. OBJECTE DEL TREBALL

L'objecte del present treball ha estat l'estudi teòric, a partir de l'aplicació de la teoria del color complementari, d'indicadors i d'indicadors mixtos en aigua, i la seva aplicació en el camp de les tècniques volumètriques.

2. INTRODUCCIÓ

L'estudi d'indicadors de neutralització és un camp d'interés en la Química Analítica ja que, encara que en aigua, (almenys teòricament) està ben cobert tot el camp de pH amb indicadors visuals, cal, en molts casos, recórrer a indicadors mixtos que permetin un viratge més nítid en un interval menor de pH. A més, els indicadors visuals permeten una tècnica volumètrica molt simple i ràpida, perfectament adequada a les possibilitats de qualsevol laboratori, i d'aquí llur importància pràctica.

* Aquest treball forma part de la memòria presentada per l'autor el desembre de 1982 per a accedir al Grau de Llicenciat en Ciències Químiques, i ha estat dut a terme al Departament de Química Analítica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, sota la direcció del Dr. Álvaro Izquierdo i Irazu, catedràtic, i de la Dra. Elisabeth Bosch i José, professora adjunta, de l'esmentat Departament.

Els resultats obtinguts en l'estudi^{1,2} sobre el comportament com a indicadors de neutralització en medi aquós de semicarbazones i tiosemicarbazones de la 1,2-naftoquinona i del seu derivat 4-sulfònic, ens ha portat a estudiar a fons aquests amb el propòsit de millorar la precisió i l'exactitud dels punts finals de les valoracions que de llur estudi es deriven.

Les substàncies escollides per al nostre treball han estat: la 2-semicarbazona de l'àcid 1,2-naftoquinon-4-sulfònic (NQS4S), la 2-semicarbazona de la 1,2-naftoquinona (NQS), la 2-tiosemicarbazona de l'àcid 1,2-naftoquinon-4-sulfònic (NQT4S) i la 2-tiosemicarbazona de la 1,2-naftoquinona (NQT). Totes elles tenen caràcter d'àcid feble, i llur equilibri d'ionització és representat a la figura 1.

El treball ha consistit en l'aplicació del sistema de cromaticitat complementària proposat per Reilley i col·lab.^{18,20} a la descripció dels canvis de color que constitueixen els viratges dels indicadors i a la preparació d'indicadors mixtos a partir de barreja de colorants inerts amb els indicadors en estudi.

Cal assenyalar que l'estudi colorimètric dels indicadors ha permès, d'una banda, la determinació de les constants d'acidesa de les substàncies, i d'una altra l'establiment d'alguns indicadors mixtos de "punt gris". Aquests indicadors mixtos presenten els avantatges de contribuir al millorament dels indicadors, ja que impliquen un viratge entre dos colors complementaris i, a més, en la transició, l'indicador passa pel co-

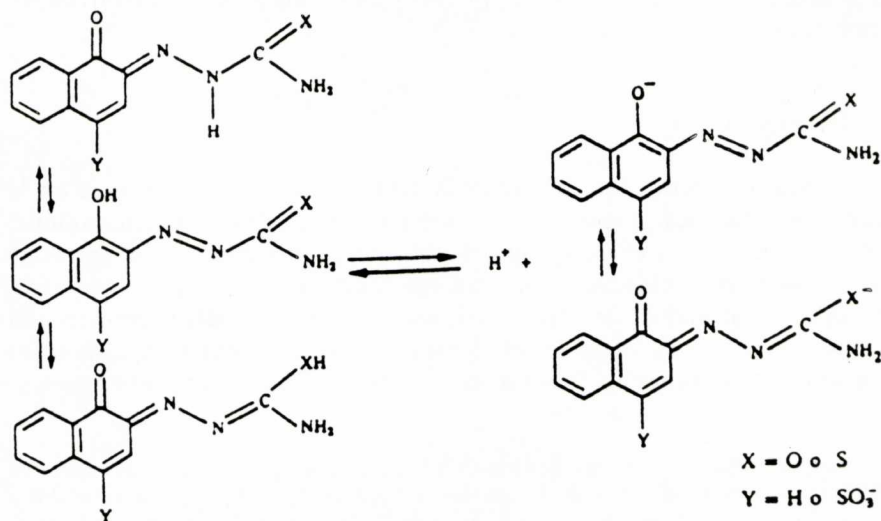


Fig. 1. Equilibri d'ionització de NQS, NQS4S, NQT i NQT4S.

lor gris en un interval molt petit de pH que pot ésser triat d'acord amb el problema a resoldre, abans de la preparació de l'indicador, i que permet valoracions a punt final fixat a un determinat valor de pH. Algunes aplicacions dels indicadors mixtos que hem preparat posen de manifest una notable exactitud en la determinació de punts finals.

Ha estat establerta, a partir de l'estudi cromàtic dels mixtos, la condició teòrica que implica un ús òptim dels indicadors, i hom ha observat que qualsevol mixt que pugui preparar-se a partir d'un determinat indicador i qualsevol colorant o colorants, presenta un viratge els extrems del qual estan situats, en el diagrama cromàtic complementari, sobre la mateixa recta. Aquesta recta depèn només de l'indicador i no dels colorants que hagin estat emprats en la preparació dels mixtos ni de llurs proporcions relatives.

Aquesta observació experimental ens ha portat a la deducció teòrica de l'equació de la recta associada a l'indicador que explica el comportament dels mixtos que se'n deriven, la qual ha estat novament comprovada a partir de les dades de la bibliografia corresponents a diversos indicadors mixtos d'ús comú.

3. INSTRUMENTACIÓ

- Espectrefotòmetre Beckmann, Model Acta M-VII, de doble feix amb registrador automàtic. Cubetes de quars de 10 mm de camí òptic.
- pHmetre Radiometer PHM 64. Elèctrode combinat vidre-calomelans Metrhom AG 9100 Herisau.
- Bomba peristàltica Gilson Minipuls 2.
- Microordinador Rockwell AIM-65 20 K RAM.

4. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE LES SUBSTÀNCIES

Per a la preparació de les substàncies ha estat seguit el procediment general de síntesi de tiosemicarbazones i semicarbazones, basat en la condensació de tiosemicarbazida o clorhidrat de semicarbazida amb la 1,2-naftoquinona o el seu derivat sulfonat, en medi àcid, segons descriu la bibliografia.^{1,3}

Per tal de caracteritzar les substàncies en estudi n'han estat obtinguts l'anàlisi elemental, el punt de fusió i l'espectre infraroig, els quals han estat concordants amb els descrits a la bibliografia.^{1,2,3,28} L'espectre i.r. de la NQT no és descrit a la bibliografia, i per tant, d'acord amb ella, ha estat atribuïda a cada banda la vibració d'enllaç corresponent.

- NQS: Calculat per $C_{11}H_9N_3O_2$: 61.4% C, 19.5% N i 4.2% H. Trobat: 62.0% C, 19.3% N, 4.3% H. Punt de fusió 184° C.
- NQS4S: Calculat per $C_{11}H_9N_3O_5S \cdot 2 H_2O$: 39.8% C, 12.7% N, 3.4% H i 9.7% S. Trobat: 40.2% C, 12.0% N, 3.4% H, 9.2% S. Es descompon a $280-4^\circ$ C.
- NQT4S: Calculat per $C_{11}H_9N_3O_4S_2 \cdot 3 H_2O$: 36.1% C, 11.5% N, 4.1% H i 17.6% S. Trobat: 36.1% C, 10.9% N, 3.8% H, 17.9% S. Es descompon a 232° C.
- NQT: Calculat per $C_{11}H_9N_3OS$: 57.1% C, 18.1% N, 3.9% H i 13.8% S. Trobat: 57.0% C, 16.3% N, 3.9% H, 13.8% S. Punt de fusió 182° C. ir (KBr): 3420, 3270 i 3150 cm^{-1} (NH), 1505, 1425, 1310 i 965 cm^{-1} (NCS).

La NQS, NQS4S i NQT4S són solubles en aigua, mentre que la NQT és insoluble; per tant, totes les solucions d'aquesta han estat preparades en mescles etanol/aigua 1:4 v/v.

5. ESTUDI COM A INDICADORS

Els espectres UV-visible de la NQS, NQS4S, NQT i NQT4S en medis àcid i bàsic figuren a la Taula I, i coincideixen amb els descrits a la bibliografia.¹

També ha estat determinada l'estabilitat d'aquestes substàncies amb el temps en solucions de l'ordre de 10^{-5} M, i d'acord amb els resultats obtinguts i els constatats per diferents autors,^{1,3} la NQS i la NQS4S són estables en medis àcid i neutre almenys durant un mes, i en medi bàsic unes poques hores; la NQT és estable en medis àcids i neutre unes hores, i en medi bàsic menys d'una hora (medi etanol/aigua 1:4 v/v), i la NQT4S és estable en medi neutre durant un mes, en medi àcid un dia i en medi bàsic menys d'una hora.

Ha estat determinat l'interval de viratge de les quatre substàncies en estudi com a indicadors, a partir del mètode de lectura simultània d'absorbància i de pH al llarg d'una valoració de NaH_2PO_4 , que permet de formar una solució amortidora durant tota la valoració, amb NaOH. Les dues solucions contenen igual concentració d'indicador a fi que la variació d'absorbància sigui deguda únicament a la variació de pH. Hom pren l'amplada a mitja alçada del pic obtingut en representar $\Delta A/\Delta pH$ enfront de pH, com a interval de viratge. Han estat obtinguts els intervals següents: NQT4S: 7.6-9.2, NQS4S: 8.0-9.5, NQT: 8.8-10.0 i NQS: 8.8-10.4.

També ha estat determinada la seva constant d'ionització segons el mètode espectrofotomètric habitual²³ a partir de l'equació:

TAULA I

Espectres UV-visible de NQS-4S, NQS, NQT-4S i NQT

	medi	λ màx.	log ϵ
NQS-4S 4.93×10^{-5} M	HCl 0.1 M	429 nm	3.854
		321 "	4.177
		272 "	4.354
	NaOH 0.1 M	482 "	4.257
		308 "	4.112
		278 "	3.948
NQS 4.89×10^{-5} M	HCl 0.1 M	438 "	3.756
		315 "	4.074
		263 "	4.318
	NaOH 0.1 M	488 "	4.281
		347 "	3.969
		301 "	4.020
NQT-4S 4.41×10^{-5} M	HCl 0.1 M	453 "	4.046
		323 "	4.041
		277 "	4.290
	NaOH 0.1 M	513 "	4.324
		309 "	4.096
		283 "	4.010
NQT 4.15×10^{-5} M	HCl 0.1 M	462 "	3.981
		353 "	4.027
		272 "	4.285
	NaOH 0.1 M	521 "	4.294
		368 "	3.853

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{A_{\text{pH}} - A_a}{A_b - A_{\text{pH}}} \quad (1)$$

Hom ha obtingut els valors de pK_a : NQT4S 8.36 ± 0.01 , NQS4S 8.73 ± 0.02 , NQT 9.30 ± 0.03 i NQS 9.63 ± 0.02 a $25 \pm 1^\circ \text{C}$ i $I = 0.1 \text{ M}$.

Ha estat observat, tal com indica la bibliografia^{2, 7} que aquests indicadors donen complexos acolorits amb Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} (només amb NQS i NQS4S) i Ag^+ (només amb NQT i NQT4S), i per tant no poden ésser utilitzats en una valoració quan algun d'aquests ions és present.

6. TEORIA DEL COLOR DE LA C.I.E.

El color és un fenomen psicofísic que depèn tant de l'observador com de l'entorn físic d'aquest, i pot ésser considerat la resposta mental a un estímul compost per llums de diferents característiques espectrals.

Des d'antic ha estat observat que hom pot obtenir llum de qualsevol color per combinació de tres focus lluminosos de determinats colors, vermell, verd i blau;¹⁶ segons les intensitats relatives d'aquests tres focus poden ésser assolits tots els altres colors visibles a l'ull humà. Aquest fenomen és anomenat "*mescla additiva de colors*", i els colors dels tres focus lluminosos són anomenats "*colors primaris additius*", ja que la suma dels tres colors dóna un color diferent.

Treballs experimentals recents sobre la teoria de la visió del color confirmen aquest tricromatisme clàssic del color. Segons això, la visió del color és la facultat de l'ull humà de respondre al color en tres vies independents.¹²

Aleshores, ha estat possible de simular matemàticament el procés teòric de la visió del color a partir de tres estímuls de llum que són anomenats "*primaris*".

Aquests tres estímuls primaris foren fixats per la "*Comission Internationale de l'Éclairage*" (C.I.E.), el 1931, a fi que tots els resultats siguin donats en el mateix sistema de primaris.

Els tres estímuls primaris de la C.I.E. anomenats \bar{x} , \bar{y} i \bar{z} (figura 2), no corresponen a colors reals sinó que són, merament, tres funcions de longitud d'ona, escollides de tal forma que qualsevol color real pot ésser

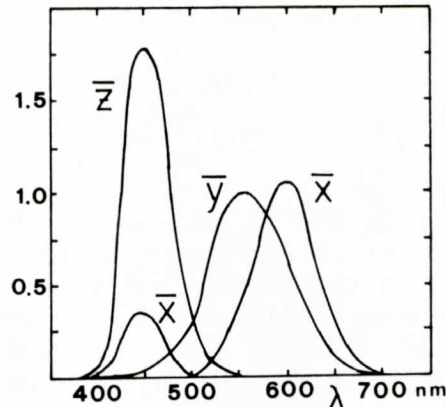


Fig. 2. Coeficients de distribució en el sistema de la CIE dels colors espectralment purs d'igual energia.

donat com a combinació matemàtica positiva de les tres funcions. Una altra característica d'aquestes funcions és que la lluminositat d'un color, o quantitat de llum reflectida o transmesa per un objecte o solució per unitat de superfície, pot ésser atribuïda únicament a \bar{y} , metre que \bar{x} i \bar{z} tenen poder colorant però no lluminositat.¹³

El color d'una solució pot ésser caracteritzat, doncs, per tres coordenades, X, Y i Z, anomenades "*coordenades tristímuls*", que depenen dels tres estímuls primaris de la C.I.E., de la transmitància d'aquesta solució i de les característiques de la llum amb què és il·luminada, segons:

$$R = k \int H_{\lambda} T_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} d\lambda \quad (2)$$

on:

R : coordenada cromàtica X, Y o Z

H_{λ} : distribució espectral del flux irradiat per il·luminant.

\bar{r}_{λ} : funció de distribució espectral de l'estímul primari de la C.I.E.

T_{λ} : transmitància de la solució a la longitud d'ona λ

Si considerem que les funcions \bar{x}_{λ} , \bar{y}_{λ} i \bar{z}_{λ} s'anul·len fora de la part visible de l'espectre, i que la integral es pot aproximar a un sumatori, obtenim:

$$X = k \sum_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} H_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} T_{\lambda} \Delta \lambda \quad (3)$$

$$Y = k \sum_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} H_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} T_{\lambda} \Delta \lambda \quad (4)$$

$$Z = k \sum_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} H_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} T_{\lambda} \Delta \lambda \quad (5)$$

Els productes $k H_{\lambda} \bar{x}_{\lambda}$, $k H_{\lambda} \bar{y}_{\lambda}$ i $k H_{\lambda} \bar{z}_{\lambda}$ es troben ja tabulats a cada longitud d'ona per a diferents il·luminants. L'il·luminant més utilitzat en aplicacions analítiques és l'anomenat il·luminant "C", que representa una mitjana de la llum diürna quan el cel és cobert, i hom l'obté a partir d'una làmpada incandescent a una temperatura de color al voltant de 6800 ° K. Per tant, només cal determinar la transmitància d'una solució a diferents longituds d'ona, per a calcular les seves coordenades X, Y i Z. És evident que com més petit sigui $\Delta \lambda$ més exactes són els resultats. A efectes pràctics sol ésser suficient $\Delta \lambda = 10 \text{ nm}$.¹⁴ La representació dels diferents colors en el sistema XYZ dóna un diagrama tridimensional.

Com que aquest sistema no permet una representació gràfica simple dels colors, hom defineix tres noves coordenades x , y i z , anomenades de cromaticitat i representades per r , segons:

$$r = \frac{R}{X + Y + Z} \quad (6)$$

Segons aquesta definició, tots els punts de color del diagrama tridimensional amb valors d' X , Y i Z proporcionals, donen els mateixos valors d' x , y i z ; és a dir, les coordenades de cromaticitat x , y i z defineixen, únicament, la direcció del vector de color.^{29, 30}

Per tant, de les tres coordenades x , y i z només dues són independents, ja que $x + y + z = 1$.

Hom sol representar els colors en un diagrama cromàtic bidimensional, posant els valors d' x en abscesses i els d' y en ordenades. Aquest diagrama és anomenat "*triangle de Maxwell*" (figura 3).

Juntament amb les coordenades x i y cal donar-ne una altra d'independent a fi d'especificar perfectament el color; se sol donar Y ja que és la que dona la lluminositat.

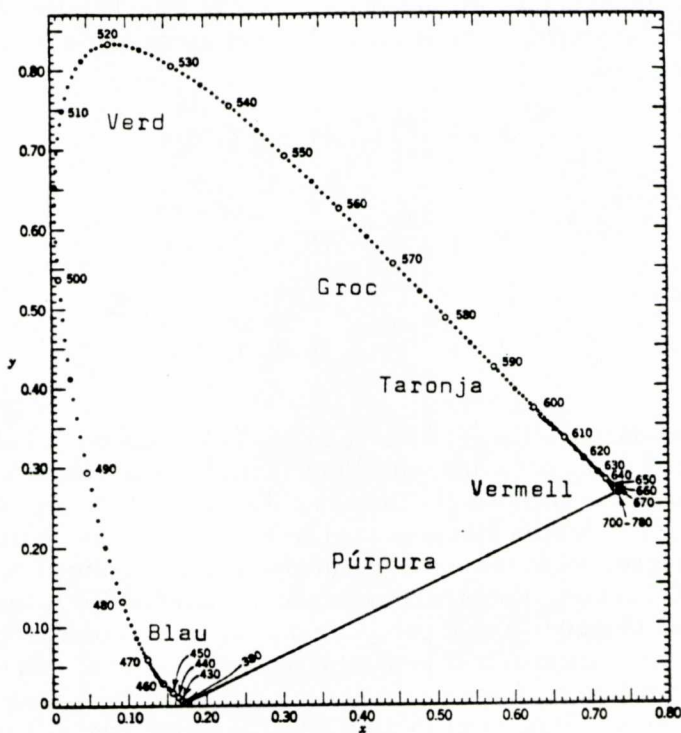


Fig. 3. Diagrama cromàtic de la CIE (1931).

L'espai cromàtic del triangle de Maxwell no és uniforme, ja que no totes les zones són equivalents per a la retina humana; és a dir, la llargada d'un segment que uneixi dos punts de color sobre el triangle no és una mesura de la diferència de color. Per a solventar aquest problema, la C.I.E. ha proposat recentment modificacions del triangle de Maxwell, amb els següents canvis de coordenades:^{15, 16}

$$1960: \quad u = \frac{4x}{-2x - 12y - 3} \quad (7)$$

$$v = \frac{6y}{-2x - 12y - 3} \quad (8)$$

$$1976: \quad u' = u \quad (9)$$

$$v' = 3v/2 \quad (10)$$

De manera que actualment el triangle de color proposat per la CIE té la forma de la figura 4, i implica una major uniformitat de l'espai cromàtic, tot i que la tridimensionalitat del color i la irregularitat del cos de color fa que, sobre el pla, no pugui ésser representat mai un espai cromàtic perfectament uniforme.

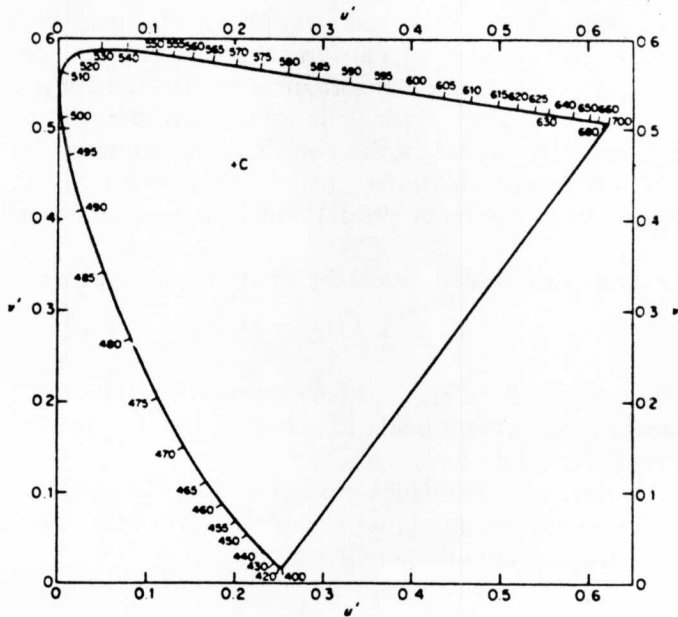


Fig. 4. Diagrama cromàtic uniforme $u'v'$ de la CIE (1976).

7. TEORIA DEL COLOR COMPLEMENTARI

La teoria del color de la C.I.E. permet d'especificar perfectament el color d'una solució determinada mitjançant les coordenades X, Y i Z, calculades a partir de la transmitància d'aquesta solució en tota la zona del visible; ara bé, no permet de calcular d'una manera simple el color d'una mescla de colorants a partir de les transmitàncies de cada colorant, ja que aquestes no són additives.

Considerem una mescla de diversos colorants; cada colorant té determinades transmitància i absorbància, a cada longitud d'ona, que depenen de la natura del colorant i de la concentració d'aquest. La mescla té, a cada longitud d'ona, una absorbància igual a la suma de les absorbàncies de tots els colorants. Aleshores, la mescla de diversos colorants absorbeix més llum de la que absorbeix cada colorant per separat, i per tant, cada colorant sostreu part de la llum que il·lumina la mescla; és el que hom anomena "*mescla subtractiva de colors*". D'una manera similar a la mescla additiva, hi ha tres colors que són anomenats "*colors primaris subtractius*", per mescla dels quals, a una determinada concentració cadascun, hom pot obtenir qualsevol altre color. Aquests tres colors primaris subtractius són: groc, magenta i cian; és a dir, els complementaris dels primaris additius.

D'acord amb aquesta idea, han estat proposades unes noves coordenades cromàtiques basades en l'absorbància del colorant en lloc de la transmitància.^{18, 19} Com que l'absorbància és directament proporcional a la concentració i al camí òptic de la solució, sempre que es compleixi la llei de Lambert-Beer, les noves coordenades, anomenades "*coordenades tristímuls complementàries*" i simbolitzades per X_c , Y_c i Z_c , i en general R_c , seran directament proporcionals a la concentració i al camí òptic.

Hom calcula aquestes coordenades a partir de l'expressió:

$$R_c = k \int H_\lambda r_\lambda A_\lambda d\lambda \quad (11)$$

similar a l'expressió 2 de les coordenades tristímuls, però substituint la transmitància a una determinada longitud d'ona (T_λ) per l'absorbància a la mateixa longitud d'ona (A_λ).

A partir de les coordenades tristímuls complementàries hom defineix les coordenades cromàtiques complementàries Q_x , Q_y i Q_z (anàlogues a x , y i z) representades per Q_r segons:

$$Q_r = \frac{R_c}{X_c + Y_c + Z_c} \quad (12)$$

Q_r és relacionada amb la llum absorbida pel colorant, en lloc de la transmesa, i per tant el punt Q_r estarà situat en el diagrama cromàtic, triangle de Maxwell, en el lloc del color complementari del color veritable.

Com que R_c és directament proporcional a la concentració, sempre i quan la solució sigui suficientment diluïda perquè s'acompleixi la llei de Lambert-Beer en tota la zona del visible, el quocient Q_r esdevé independent de la concentració i del camí òptic, i per tant pren el significat d'una constant física de color per a un determinat sistema colorant/il·luminant.

La representació dels diferents colors en un diagrama tridimensional segons X_c , Y_c i Z_c , situa els colors més lluminosos (baixa absorbància) en la part inferior del diagrama, i els colors menys lluminosos (alta absorbància) en la part superior; és a dir, en les zones dels colors complementaris dels colors de la zona que ocuparien en el diagrama XYZ.

En aquests diagrames el color gris, complementari d'ell mateix, estaria situat en la mateixa zona en els dos diagrames (XYZ i $X_c Y_c Z_c$); el color gris ideal és el que té la mateixa absorbància, i per tant la mateixa transmissió, en tota la zona del visible. Les seves coordenades R i R_c valen:

$$R = k \int H_\lambda T \bar{r} d\lambda \quad (2)$$

$$R_c = k \int H_\lambda A \bar{r} d\lambda \quad (11)$$

però com que T i A són constants amb la longitud d'ona:

$$\begin{cases} X = k_x T \\ Y = k_y T \\ Z = k_z T \end{cases} \quad (13)$$

$$\begin{cases} X_c = k_x A \\ Y_c = k_y A \\ Z_c = k_z A \end{cases} \quad (14)$$

Sistemes que defineixen la mateixa recta.

Com que la transmissió d'una solució pot variar entre 0 i 1, el diagrama XYZ serà limitat pels punts (0, 0, 0) i (k_x , k_y , k_z); i com que l'absorbància, almenys teòricament, pot variar entre 0 i l'infinit, el diagrama $X_c Y_c Z_c$ tindrà com a límits el punt (0, 0, 0) i l'infinit.

Tots els colors reals estaran situats dins els límits d'aquests diagrames.

A causa de la dificultat de representació d'un diagrama tridimensional, hom sol utilitzar-ne un de bidimensional, similar al triangle de Maxwell, anomenat "*diagrama cromàtic complementari*" i representat en la figura 5, segons les coordenades Q_x i Q_y .

La representació del color gris, que en els diagrames tridimensionals era una recta, passa a ésser, sobre aquest nou diagrama, un punt, que anomenarem Gr , de coordenades:

$$Gr = \frac{k_r A}{k_x A + k_y A + k_z A} = \frac{k_r}{k_x + k_y + k_z} \tag{15}$$

i per tant Gr és una constant que depèn només de l'illuminant i del sistema de càlcul emprat per a determinar k_r (aproximació de la integral a un sumatori).

$$k_r = k \int H_\lambda \bar{r}_\lambda d\lambda \cong \sum k H_\lambda \bar{r}_\lambda \Delta\lambda \tag{16}$$

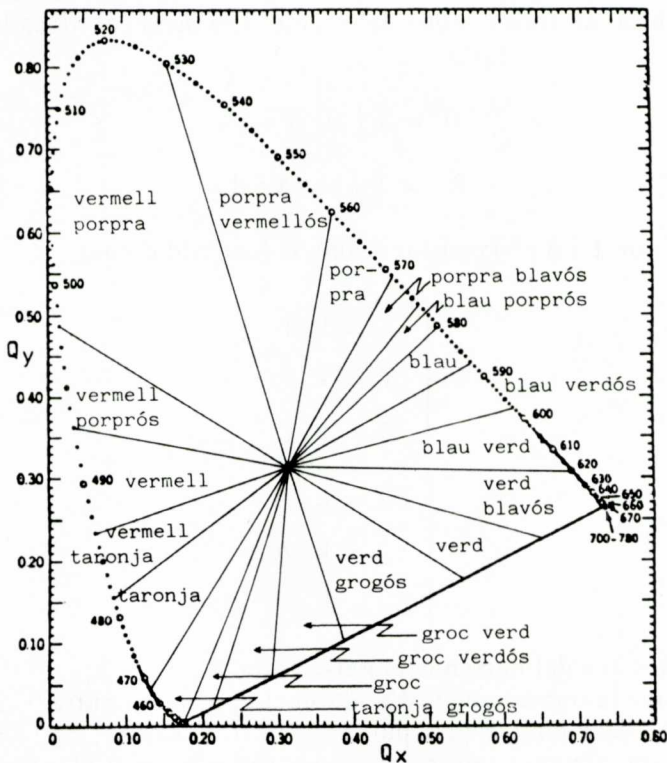


Fig. 5. Diagrama cromàtic complementari amb la distribució de colors.

i per tant:

$$Gr = \frac{\sum H_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} \Delta \lambda}{\sum H_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \Delta \lambda + \sum H_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta \lambda + \sum H_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \Delta \lambda} \quad (17)$$

G_x, G_y i G_z són denominades “*coordenades del punt gris*”, ja que en el diagrama cromàtic complementari representen el color gris.

La relació entre les coordenades x, y, z (r), i les coordenades Q_x, Q_y, Q_z (Q_r) ha estat trobada per Reilley i col·lab.;¹⁸ segons aquests autors, una coordenada cromàtica R pot ésser donada a partir de l'absorbància com:

$$R = k \int H_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} e^{-2.303A_{\lambda}} d \lambda \quad (18)$$

Desenvolupant la funció exponencial per sèrie de Taylor, i menyspreant els termes de grau major que dos respecte a la concentració, hom arriba a l'expressió:

$$r = Gr - J(Q_r - Gr) - J^2(Q_r - Gr + Q_r^d) \quad (19)$$

Expressió vàlida únicament per a solucions diluïdes on la concentració és petita, i, per tant, són menyspreables els termes en c³ i superiors.

Segons aquesta expressió, les coordenades x, y i z poden ésser donades en funció de llurs coordenades complementàries Q_x, Q_y i Q_z respectivament, de les coordenades del punt gris G_x, G_y i G_z, i d'uns altres dos termes, J i Q_r^d, que tenen el significat següent:

Q_r^d és un terme que depèn dels quadrats de les absorbàncies i és una mesura de la tendència del sistema a exhibir dicromatisme, o variació de la longitud d'ona dominant en el color d'una solució segons la seva concentració i el seu camí òptic.

L'expressió que defineix J és:

$$J = 2.303 \frac{X_c + Y_c + Z_c}{\sum H_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \Delta \lambda + \sum H_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta \lambda + \sum H_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \Delta \lambda} \quad (20)$$

i per tant:

$$J = K (X_c + Y_c + Z_c) \quad (21)$$

on K és una constant que depèn només de l'illuminant i del mètode de càlcul utilitzat. Per a l'illuminant “C” i per a intervals de longitud d'ona de 10 nm val 7.2833 x 10⁻⁶.

Hom anomena J “concentració de color” o “concentració òptica”, i per a un determinat il·luminant, el seu valor només depèn de les coordenades X_c , Y_c i Z_c , i, per tant, és una mesura de l'absorbància “efectiva” absoluta de la solució, entenent com a “efectiva” quan pot ésser detectada per l'ull humà.

D'acord amb aquesta definició podem escriure l'equació:

$$J = c E l \quad (22)$$

anàloga a l'expressió de la llei de Lambert-Beer: $A = c \epsilon l$.

En l'expressió 22, E representa l'absortivitat “efectiva” de la solució, c la concentració i l el camí òptic.

El sistema de coordenades cromàtiques complementàries, juntament amb la concentració de color J , permeten d'especificar perfectament el canvi de color d'un indicador, independentment de la concentració en què es trobi, i, fins i tot, permet de calcular la constant d'ionització d'aquest indicador.^{19,20} A més, ofereix la possibilitat de calcular d'una manera simple el color d'una mescla de colorants i/o indicadors; per tant, és un excel·lent mètode per a l'estudi i preparació d'indicadors mixtos.^{18,19}

8. ÍNDEX DE GRIS D'UN COLORANT

La representació dels diferents colors detectables per l'ull humà, en el diagrama cromàtic complementari (figura 5), divideix aquest en una sèrie de zones radials, cadascuna de les quals és atribuïda a un color diferent. Com més nombre de colors sigui capaç de distingir l'ull humà, en més zones podrà ésser dividit el diagrama, i més petites seran aquestes zones.

Ara bé, dins cadascuna d'aquestes zones cromàtiques, els punts que corresponen al mateix color es distingeixen per llur distància al punt gris; els punts situats a prop d'aquest representen colors més grisos que els situats més lluny. Per tant, podem concloure que tots els punts situats en una mateixa recta que passi pel punt gris representen el mateix color, més o menys gris. Però, donada la no uniformitat del diagrama cromàtic complementari, la distància d'un punt al punt gris no és una mesura directa de la grisor d'aquest punt.

Per a poder calcular i comparar la grisor dels diferents colorants, Reilley i collab.¹⁸ proposen la introducció d'un índex, que aquí anomenarem “*índex de gris*” i representarem per g .

Considerem un color espectralment pur; per definició, aquest respon a un colorant ideal que absorbeix a una sola longitud d'ona, i,

per tant, per a aquest colorant g val 0. Representarem les coordenades d'aquest colorant per R^0 en el diagrama tridimensional $X_c Y_c Z_c$, i per Q^0 en el diagrama bidimensional $QxQy$ (figura 6).

Anem afegint ara, a aquest colorant, colorant gris. En el diagrama $X_c Y_c Z_c$, el punt de color s'anirà desplaçant, en funció de la quantitat de colorant gris afegida, des del punt R_c^0 , cap als punts R_{c1} , R_{c2} , R_{c3} ... seguint una recta paral·lela a la recta que correspon al color gris. Els punts R_c^0 , R_{c1} , R_{c2} , R_{c3} ... donaran en el diagrama cromàtic complementari $QxQy$, una sèrie de punts Q_r^0 , Q_{r1} , Q_{r2} , Q_{r3} ... situats en línia recta amb el punt gris; en el límit, quan la quantitat de colorant gris afegida fos infinita, les coordenades serien les del punt gris, G_r , i g valdria infinit.

Ara bé, l'addició de colorant gris fa l'efecte de disminuir la lluminositat del color primitiu. Com ha estat esmentat anteriorment, la lluminositat és donada per la coordenada Y en el sistema XYZ , i per la coor-

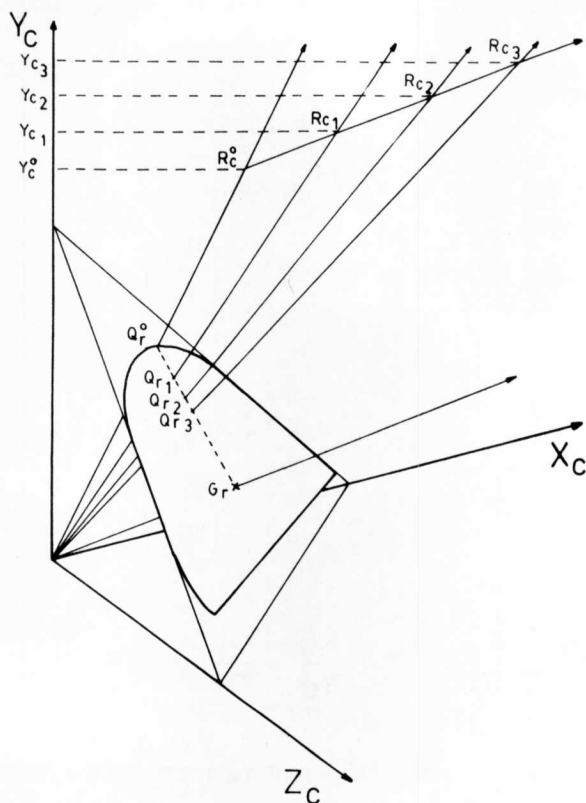


Fig. 6. Diagrama cromàtic complementari i espai tridimensional de color complementari.

denada Y_c en el sistema complementari $X_c Y_c Z_c$; valors de lluminositat alts corresponen a valors d' Y alts i a valors d' Y_c baixos, valors de lluminositat baixos corresponen a valors d' Y baixos i a valors d' Y_c alts.

Aleshores, Y_c variarà amb el valor de g a partir de Y_c^0 , segons:

$$Y_c = Y_c^0 + g Y_c^0 \quad (23)$$

Quan g valdrà 0 tindrem el color espectralment pur (Y_c^0) i quan g valdrà infinit Y_c valdrà també infinit i tindrem una solució de lluminositat 0, i per tant, d'absorbància infinita a totes les longituds d'ona, és a dir, la solució tindrà les coordenades corresponents al color negre (X_c , Y_c i Z_c valdran infinit).

Les coordenades X_c i Z_c variaran també, segons el valor de g , a partir d' X_c^0 i Z_c^0 , seguint la recta paral·lela a la del color gris de pendents Y_G/X_G i Y_G/Z_G respecte als plans $X_c Y_c$ i $Z_c Y_c$ respectivament. X_G , Y_G i Z_G representen punts situats en la recta del color gris.

Les coordenades X_c i Z_c , representades per R_c , valdran doncs, en qualsevol moment:

$$Y_c - Y_c^0 = \frac{Y_G}{R_G} (R_c - R_c^0) \quad (24)$$

Però com que $Y_c - Y_c^0 = g Y_c^0$, queda:

$$R_c = R_c^0 + g Y_c^0 \left(\frac{R_G}{Y_G} \right) \quad (25)$$

Per tant:

$$X_c = X_c^0 + g Y_c^0 \left(\frac{X_G}{Y_G} \right) \quad (26)$$

$$Z_c = Z_c^0 + g Y_c^0 \left(\frac{Z_G}{Y_G} \right) \quad (27)$$

Com que

$$\frac{R_G}{Y_G} = \frac{G_r}{G_y}$$

$$R_c = R_c^0 + g Y_c^0 \left(\frac{G_r}{G_y} \right) \quad (28)$$

expressió vàlida per a les tres coordenades X_c , Y_c i Z_c .

Calculant ara la coordenada Q_r després de l'addició de colorant gris:

$$Q_r = \frac{R_c^0 + g Y_c^0 (Gr/Gy)}{X_c^0 + Y_c^0 + Z_c^0 + g Y_c^0 ((G_x + G_y + G_z)/G_y)} \quad (29)$$

Dividint numerador i denominador per $X_c^0 + Y_c^0 + Z_c^0$, i com que $G_x + G_y + G_z = 1$, queda:

$$Q_r = \frac{Q_r^0 + g Q_y^0 (Gr/G_y)}{1 + g Q_y^0 (1/G_y)} \quad (30)$$

Aïllant g :

$$g = \frac{G_y (Q_r^0 - Q_r)}{Q_y (Q_r - Gr)} \quad (31)$$

expressió que permet de calcular g a partir de qualsevol de les tres coordenades Q_x , Q_y o Q_z . Els termes Q_r^0 cal determinar-los a partir del diagrama.

9. APLICACIÓ A SISTEMES MULTICOMPONENTS

Les coordenades cromàtiques complementàries d'un sistema multi-component poden ésser determinades, per la teoria del color complementari, a partir de les coordenades de cadascun dels components del sistema, d'una forma similar a la determinació de l'absorbància d'una mescla.²¹

Considerant que la llei de Lambert-Beer és aplicable, i que les absorbàncies són additives, podem escriure:

$$R_c' = \sum_i^n R_{c_i} \quad (32)$$

on R_c' : Coordenada cromàtica complementària d'una mescla

R_{c_i} : Coordenada cromàtica complementària del component "i" de la mescla.

Ara bé, R_{c_i} pot ésser donada a partir de la coordenada cromàtica complementària Q_{r_i} i de l'absortivitat "efectiva" E_i , ja que:

$$R_{c_i} = Q_{r_i} (X_{c_i} + Y_{c_i} + Z_{c_i}) \quad (12)$$

$$J_i = K (X_{c_i} + Y_{c_i} + Z_{c_i}) \quad (21)$$

$$J_i = E_i c_i l \quad (22)$$

on c_i : Concentració del component "i"

l : Camí òptic

K : Constant

Per tant:

$$R_{c_i} = c_i Q_{r_i} E_i l / K \quad (33)$$

Combinant les equacions anteriors tindrem:

$$R'c = \sum_i^n c_i Q_{r_i} E_i l / K \quad (34)$$

i d'aquí:

$$Q'f = \frac{R'c}{X'c + Y'c + Z'c} \quad (35)$$

$$Q'f = \frac{\sum_i^n c_i Q_{r_i} E_i l / K}{\sum_i^n c_i (Q_{x_i} + Q_{y_i} + Q_{z_i}) E_i l / K} \quad (36)$$

Com que $Q_{x_i} + Q_{y_i} + Q_{z_i} = 1$, simplificant obtindrem:

$$Q'f = \frac{\sum_i^n c_i Q_{r_i} E_i}{\sum_i^n c_i E_i} \quad (37)$$

o allò que és el mateix:

$$Q'f = \frac{\sum_i^n q_i Q_{r_i} E_i}{\sum_i^n q_i E_i} \quad (38)$$

La concentració de color d'una mescla pot ésser donada com a suma de les concentracions de color de cadascun dels components dins la mescla segons:

$$J' = \sum_i^n J'_i \quad (39)$$

o allò que és igual:

$$J' = \sum_i^n c_i E_i l \quad (40)$$

Indicadors químics

L'expressió 38 permet de calcular les coordenades cromàtiques complementàries d'un indicador en qualsevol punt dins el seu interval de viratge, a partir de les coordenades de les formes extremes i de les fraccions molars d'aquestes formes en aquest punt de l'interval.

Considerem un indicador de neutralització amb un sol equilibri àcido-bàsic; les coordenades d'aquest indicador a qualsevol valor de pH (Q_{rIpH}) valen:

$$Q_{rIpH} = \frac{qQ_{ra} E_a + (1 - q) Q_{rb} E_b}{qE_a + (1 - q) E_b} \quad (41)$$

on a i b representen les formes límit, àcida i bàsica respectivament, i q la fracció molar de l'indicador en forma àcida.

De l'expressió anterior es dedueix:

$$qE_a (Q_{rIpH} - Q_{ra}) = (1 - q) E_b (Q_{rb} - Q_{rIpH}) \quad (42)$$

Aplicant aquesta expressió a Qz i a Qy:

$$\begin{cases} qE_a (Q_{xIpH} - Q_{xa}) = (1 - q) E_b (Q_{xb} - Q_{xIpH}) \\ qE_a (Q_{yIpH} - Q_{ya}) = (1 - q) E_b (Q_{yb} - Q_{yIpH}) \end{cases} \quad (43)$$

D'on:

$$\frac{Q_{yIpH} - Q_{ya}}{Q_{xIpH} - Q_{xa}} = \frac{Q_{yb} - Q_{yIpH}}{Q_{xb} - Q_{xIpH}} \quad (44)$$

Aquesta expressió indica que en el diagrama cromàtic complementari Q_xQ_y , les coordenades d'un indicador àcido-bàsic varien amb el pH seguint un segment de línia recta que té d'extremes les coordenades de les formes àcida i bàsica.

10. DETERMINACIÓ EXPERIMENTAL DE COORDENADES CROMÀTIQUES COMPLEMENTÀRIES

Mètode de càlcul:

Ha estat utilitzat el recomanat per Vytras i col·lab.,¹⁷ $\Delta \lambda = 10$ nm, amb els coeficients donats per Judd.¹⁴

Per tal de calcular les coordenades cromàtiques, la concentració de color i l'índex de gris, ha estat desenvolupat un programa de càlcul escrit en llenguatge BASIC (programa COLOR, figura 7).

Per a calcular l'índex de gris g cal conèixer les coordenades del color espectralment pur (Q_r^0) corresponent a cada punt de color (Q_r). En el diagrama cromàtic no hi ha una relació lineal entre Q_x^0 i Q_y^0 ; aleshores l'hem dividit en 20 triangles (figura 8). En cadascun d'aquests és possible considerar Q_y^0 com una funció lineal de Q_x^0 . Hom col·loca el punt de color (Q_r) en el triangle adequat per comparació del pendent de la recta definida per Q_r i G_r amb el pendent de les rectes que limiten els triangles. Aleshores el programa calcula Q_r^0 per intersecció de la recta Q_r - G_r amb el cantó del triangle corresponent als colors espectralment purs. Per a dividir el diagrama cromàtic en triangles hem utilitzat les coordenades de 20 colors espectralment purs i adequadament escollits, donades per Judd.¹⁴

Coordenades cromàtiques complementàries d'indicadors i de colorants:

Seguint el mètode esmentat, han estat determinades les coordenades cromàtiques complementàries (Q_r), la concentració de color (J) i l'índex de gris (g) de diversos colorants comercials i de la NQS, NQS4S, NQT i NQT4S a diversos valors de pH. Els resultats obtinguts són donats a les taules II i III, i a la figura 9.

Com a solucions amortidores de pH han estat utilitzades les recomanades per Cerdà i Mongay.²²

11. CÀLCUL DE LES CONSTANTS D'ACIDESA I DE L'INTERVAL DE VIRATGE

La constant d'acidesa d'un indicador àcido-bàsic pot ésser calculada a partir de la teoria del color complementari.^{19, 20}

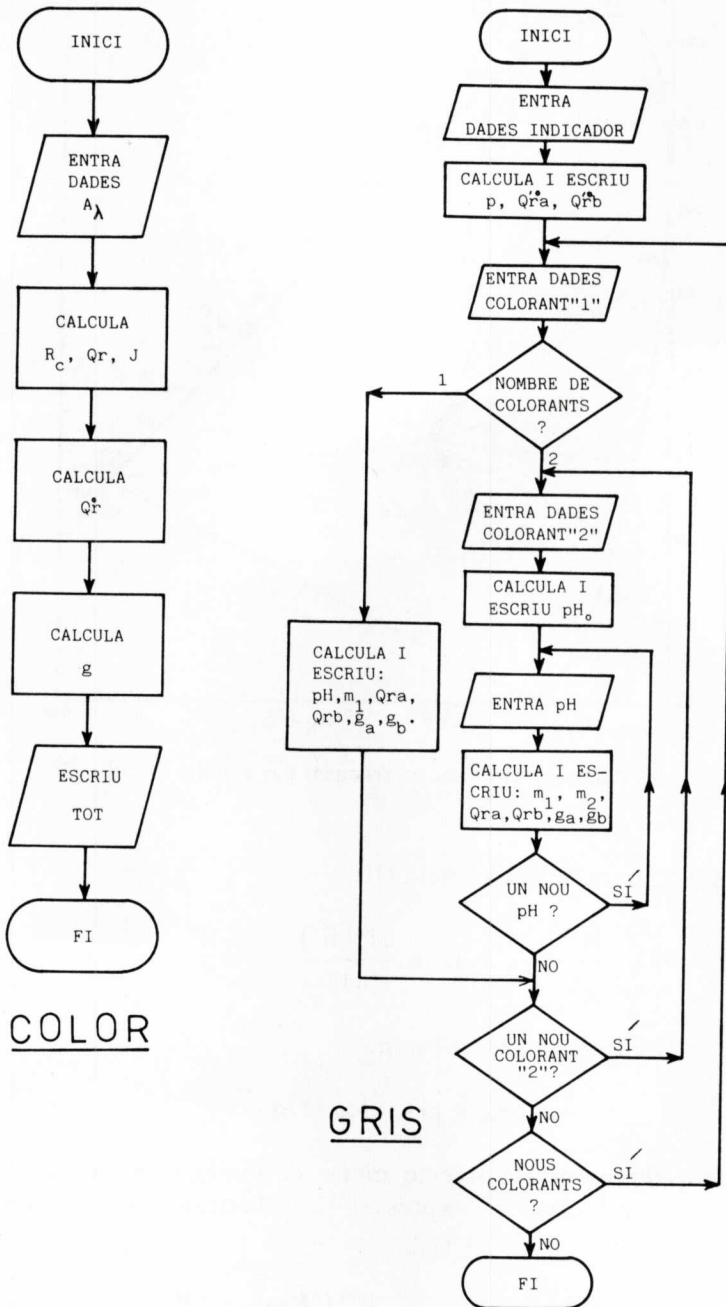


Fig. 7. Programes de càlcul COLOR i GRIS.

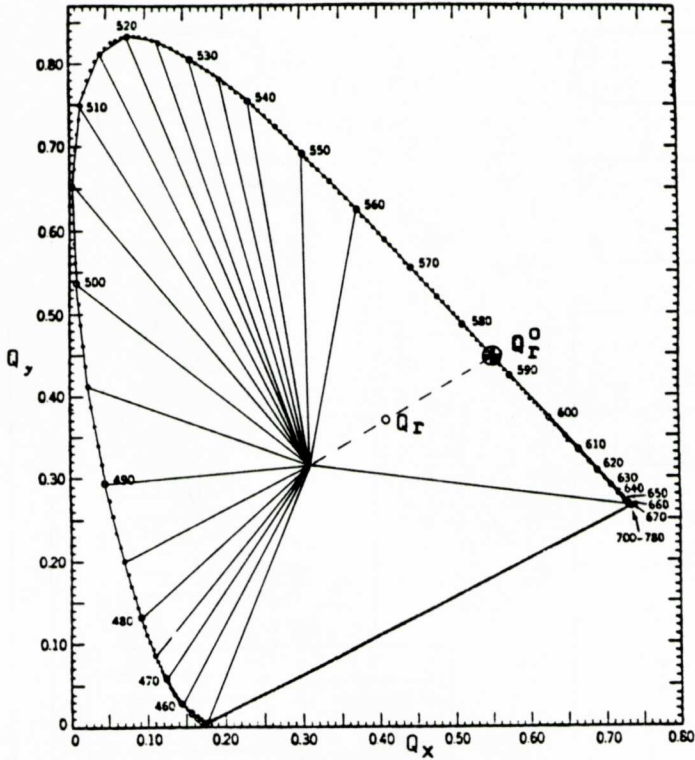


Fig. 8. Divisió del diagrama cromàtic en triangles per a poder calcular Q_r .

Considerem un indicador àcid HI:

$$K_a = \frac{[H^+][I^-]}{[HI]} \quad (45)$$

Aquesta equació pot ésser escrita:

$$pK_a = pH - \log(1/q - 1) \quad (46)$$

Aquí q representa la fracció molar de l'indicador en forma àcida, que pot ésser calculat de l'expressió 41; substituint en l'equació anterior obtenim:

$$pK_a = pH - \log \frac{E_a (Q_{rIPH} - Q_{ra})}{E_b (Q_{rb} - Q_{rIPH})} \quad (47)$$

TAULA II

Coordenades cromàtiques complementàries dels indicadors

Substància	pH	Qx	Qy	Qz	J	g	
NQS (5.10×10^{-5} M)	1.155	0.145	0.053	0.802	0.285	0.39	
	5.287	0.145	0.054	0.802	0.285	0.39	
	6.554	0.144	0.054	0.801	0.286	0.39	
	8.050	0.143	0.069	0.788	0.299	0.51	
	8.866	0.140	0.122	0.738	0.365	0.64	
	9.221	0.137	0.162	0.701	0.440	0.63	
	9.506	0.137	0.196	0.667	0.533	0.62	
	9.870	0.135	0.226	0.639	0.650	0.60	
	10.002	0.134	0.236	0.630	0.692	0.58	
	10.317	0.133	0.248	0.618	0.760	0.56	
	11.217	0.132	0.259	0.609	0.845	0.55	
	12.650	0.132	0.257	0.611	0.851	0.54	
	NQS4S (4.92×10^{-5} M)	1.140	0.151	0.034	0.816	0.280	0.28
		3.357	0.150	0.036	0.814	0.279	0.30
6.531		0.150	0.040	0.810	0.285	0.40	
7.392		0.147	0.052	0.801	0.316	0.45	
7.882		0.142	0.075	0.783	0.356	0.52	
8.210		0.139	0.099	0.763	0.419	0.56	
8.500		0.135	0.120	0.745	0.484	0.54	
8.625		0.134	0.128	0.738	0.523	0.53	
8.874		0.131	0.142	0.726	0.601	0.50	
9.013		0.131	0.148	0.721	0.638	0.50	
9.533		0.128	0.162	0.710	0.756	0.48	
9.903		0.128	0.167	0.706	0.795	0.48	
12.782		0.127	0.170	0.703	0.836	0.47	
NQT (3.16×10^{-5} M)		1.167	0.139	0.123	0.738	0.409	0.62
	5.595	0.141	0.129	0.730	0.411	0.68	
	7.308	0.147	0.146	0.707	0.420	0.82	
	8.226	0.156	0.183	0.661	0.456	1.01	
	8.453	0.163	0.210	0.628	0.475	1.10	
	8.667	0.170	0.237	0.593	0.501	1.18	
	8.943	0.181	0.282	0.537	0.550	1.23	
	9.160	0.193	0.321	0.486	0.602	1.27	
	9.311	0.198	0.341	0.461	0.639	1.25	
	9.519	0.206	0.371	0.423	0.688	1.22	
	9.686	0.210	0.387	0.403	0.716	1.20	
	10.561	0.224	0.434	0.341	0.836	1.08	
	11.761	0.222	0.436	0.342	0.872	1.05	
	13.230	0.222	0.436	0.342	0.877	1.05	
NQT4S (4.42×10^{-5} M)	1.110	0.140	0.078	0.782	0.525	0.50	
	3.347	0.140	0.079	0.781	0.528	0.50	
	6.503	0.146	0.108	0.746	0.544	0.77	
	7.400	0.155	0.156	0.689	0.601	1.04	
	7.940	0.165	0.229	0.606	0.662	1.09	
	8.178	0.170	0.268	0.562	0.711	1.07	
	8.361	0.176	0.299	0.525	0.766	1.06	
	8.520	0.180	0.326	0.494	0.815	1.03	
	8.781	0.186	0.360	0.454	0.879	0.99	
	9.082	0.190	0.386	0.424	0.943	0.94	
	9.452	0.192	0.403	0.405	0.982	0.92	
	9.834	0.194	0.410	0.396	1.002	0.91	
	10.250	0.194	0.412	0.394	1.011	0.90	
	10.703	0.193	0.408	0.399	1.014	0.90	

TAULA III

Coordenades cromàtiques complementàries de colorants

Colorant	Abreviatura	Nº del "Colour Index" ¹³⁴	C (mg/l)	Qx	Qy	Qz	J	g
Àcid pícric	AP	10305	26.6	0.164	0.013	0.824	0.253	0.05
Groc solar BG	GS	19555	45.0	0.152	0.048	0.800	0.630	0.62
Blau de pirazole G	BP	—	43.4	0.408	0.451	0.141	1.191	0.36
Blau solar 2GLN	BS	—	31.4	0.434	0.435	0.132	1.178	0.34
Cartasol 2GF	BC	24400	26.7	0.463	0.432	0.107	0.893	0.26
Indi carmí	IC	73015	24.6	0.499	0.422	0.078	0.817	0.19
Blau de metilè	BM	52015	14.0	0.587	0.381	0.031	0.620	0.07
Blau xilè VS	BX	42045	10.1	0.592	0.375	0.033	0.298	0.08
Turquesa Sandolan E-AS	TS	42080	16.6	0.594	0.371	0.036	0.365	0.09
Verd d'alitzarina Llum GS	VA	61570	60.0	0.428	0.336	0.235	0.872	1.45

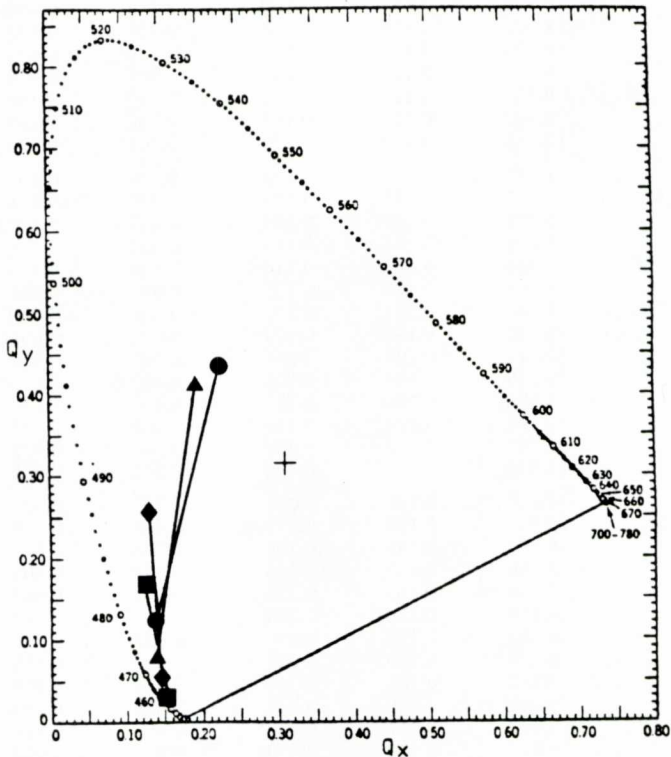


Fig. 9. Viratges dels indicadors en el diagrama cromàtic complementari: (◆) NQS; (■) NQS4S; (●) NQT; (▲) NQT4S.

Però com que E_a i E_b , segons l'equació 22, són directament proporcionals a J_a i J_b respectivament, que són les que poden ésser calculades experimentalment, queda:

$$pK_a = pH - \log \frac{J_a (Q_{r_{I_{pH}}} - Q_{r_a})}{J_b (Q_{r_b} - Q_{r_{I_{pH}}})} \quad (48)$$

Equació que permet de calcular el pK_a de l'indicador coneixent les coordenades i concentració de color de les formes àcida (a) i bàsica (b) de l'indicador, així com el pH i les coordenades d'almenys una de les formes intermèdies (I_{pH}).

Emprant aquesta equació i a partir de les dades de la taula II, ha estat calculat el pK_a de cadascun dels quatre indicadors pels valors de pH de les esmentades taules que cauen dins l'interval de viratge de cada indicador. Els resultats han estat concordants per a les coordenades que varien apreciablement amb el pH. Han estat obtinguts els següents valors de pK_a : NQT4S 8.34 ± 0.02 , NQS4S 8.74 ± 0.03 , NQT 9.27 ± 0.02 i NQS 9.62 ± 0.03 a 25°C i $I = 0.1 \text{ M}$, que concorden amb els obtinguts pel mètode habitual.²³

També ha estat determinat, a partir de la teoria del color complementari, l'interval de viratge de cada indicador segons el mètode proposat per Cacho i col·lab.,³³ que es basa a prendre com a interval l'amplada a mitja alçada del pic obtingut en representar $\Delta J/\Delta pH$ (calculat a partir de la taula II) enfront de pH (figura 10). Han estat obtinguts els intervals de viratge següents: NQT4S 7.8-9.1, NQS4S 8.0-9.5, NQT 8.6-10.1 i NQS 8.9 - 10.3, que concorden amb els obtinguts pel mètode clàssic.

12. INDICADORS MIXTOS DE PUNT GRIS

La teoria del color complementari és un excel·lent mètode per a la preparació d'indicadors mixtos de punt gris, per tal com permet de determinar quina relació de concentracions han de mantenir determinats indicador i colorants per tal que la mescla exhibeixi color gris a un valor de pH prefixat.^{18, 19}

Les coordenades d'una mescla són donades per l'equació 37; si volem que aquestes coordenades siguin les del punt gris Gr, la condició que s'ha d'acomplir és:

$$Gr = \frac{\sum c_i Q_{r_i} E_i}{\sum c_i E_i} \quad (49)$$

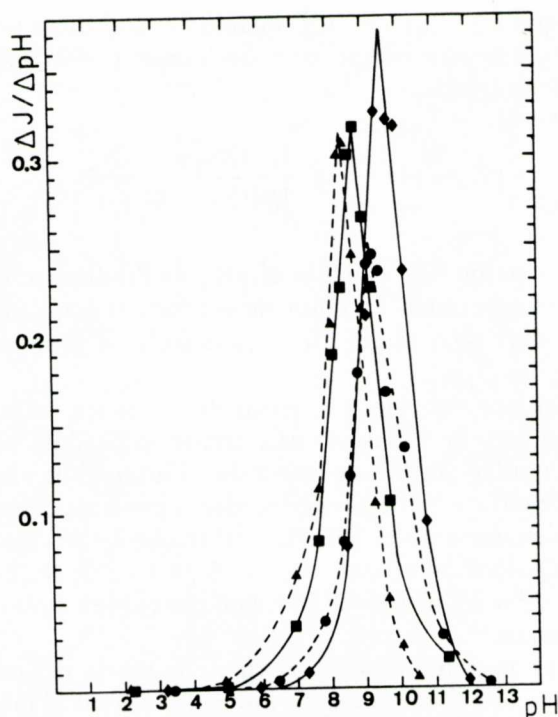


Fig. 10. Intervals de viratge dels indicadors: (—◆—) NQS; (---■---) NQS4S; (---●---) NQT; (---▲---) NQT4S.

Però com que J_i és proporcional a $c_i E_i$, segons l'expressió 22, i el camí òptic és el mateix per a tots els components de la mescla, l'expressió anterior pot ésser escrita així:

$$\sum V r_i J_i = 0 \quad (50)$$

on

$$V r_i = Q r_i - G r \quad (51)$$

Si considerem una mescla d'un indicador "I" i de dos colorants "1" i "2" que ha d'ésser de color gris a un determinat valor de "pH" (valor que podem escollir) la condició que s'ha d'acomplir és:

$$V r_{I\text{pH}} J'_{I\text{pH}} + V r_1 J'_1 + V r_2 J'_2 = 0 \quad (52)$$

on els termes J' són les concentracions de color dels components de la mescla dins aquesta. Aquests termes J' poden ésser donats a partir

de les concentracions de color J de les solucions amb què hom prepara la mescla segons la dilució efectuada. D'aquí l'equació anterior pot ésser donada així:

$$V_{r_{I_{pH}}} J_{I_{pH}} + m_1 V_{r_1} J_1 + m_2 V_{r_2} J_2 = 0 \quad (53)$$

on m_1 i m_2 són les relacions entre el volum de colorant "1" i "2" respectivament i el volum de solució d'indicador posats a la mescla, i cal determinar-les per a poder preparar l'indicador mixt.

L'expressió 53 pot ésser aplicada a les tres coordenades V_x , V_y i V_z i per tant obtindrem un sistema de tres equacions, de les quals només dues són independents, amb dues incògnites (m_1 i m_2).

Resolent aquest sistema per V_x i V_y , obtindrem, segons la regla de Cramer:

$$m_1 = - \frac{J_{I_{pH}} \begin{vmatrix} V_{x_{I_{pH}}} & V_{x_2} \\ V_{y_{I_{pH}}} & V_{y_2} \end{vmatrix}}{J_1 D_{12}} \quad D_{12} = \begin{vmatrix} V_{x_1} & V_{x_2} \\ V_{y_1} & V_{y_2} \end{vmatrix} \quad (54)$$

Hom pot calcular $J_{I_{pH}}$ segons:

$$J_{I_{pH}} = qJ_a - (1 - q) J_b \quad (55)$$

i $V_{x_{I_{pH}}}$ i $V_{y_{I_{pH}}}$ segons les equacions 51, 41 i 22. Substituint els valors en l'expressió 54, hom arriba a:

$$m_1 = - \frac{qJ_a D_{a2} + (1 - q) J_b D_{b2}}{J_1 D_{12}} \quad (56)$$

$$D_{a2} = \begin{vmatrix} V_{x_a} & V_{x_2} \\ V_{y_a} & V_{y_2} \end{vmatrix} \quad D_{b2} = \begin{vmatrix} V_{x_b} & V_{x_2} \\ V_{y_b} & V_{y_2} \end{vmatrix}$$

i igualment per a m_2 :

$$m_2 = - \frac{qJ_a D_{1a} + (1 - q) J_b D_{1b}}{J_2 D_{12}} \quad (57)$$

$$D_{1a} = \begin{vmatrix} V_{x_1} & V_{x_a} \\ V_{y_1} & V_{y_a} \end{vmatrix} \quad D_{1b} = \begin{vmatrix} V_{x_1} & V_{x_b} \\ V_{y_1} & V_{y_b} \end{vmatrix}$$

Per tant, coneixent les coordenades i la concentració de color de les formes àcida i bàsica de l'indicador i dels dos colorants, podem calcular la composició (m_1 i m_2) de qualsevol indicador mixt de punt gris que vulguem preparar, ja que només ens caldrà determinar q a partir del pK_a de l'indicador i del valor de pH al qual vulguem que l'indicador mixt mostri color gris.

També podem preparar indicadors mixtos amb un sol colorant; llavors el valor de pH al qual el mixt ha d'ésser de color gris és fixat pel mateix colorant, ja que només hi ha una forma intermèdia de l'indicador que pugui donar el punt gris per mescla amb el colorant.

Les coordenades d'aquesta forma ($Q_{rI_{pH}}$) poden ésser calculades per intersecció de la recta que passa pel punt de color del colorant (Q_{r1}) i el punt gris (Gr) amb la recta que representa el viratge de l'indicador. Aleshores hom pot calcular el pH del punt gris, a partir de l'equació 48, i la composició d'aquest mixt:

$$m_1 = - \frac{J_{I_{pH}} V_{rI_{pH}}}{J_1 V_{r1}} \quad (58)$$

com deduïm fàcilment de l'expressió 53 aplicada a un sol colorant.

Abans de preparar un indicador mixt podem preveure la seva possible utilitat calculant entre quines coordenades canviarà de color, a partir de les expressions:

$$Q'_{ra} = \frac{J_a Q_{ra} + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i Q_{ri}}{J_a + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i} \quad (59)$$

$$Q'_{rb} = \frac{J_b Q_{rb} + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i Q_{ri}}{J_b + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i} \quad (60)$$

que són deduïdes fàcilment de l'expressió 37.

13. PREPARACIÓ D'INDICADORS MIXTOS

Ha estat desenvolupat un programa de càlcul en llenguatge BASIC per a calcular la composició dels diferents indicadors mixtos a preparar,

així com els extrems de llurs viratges (programa GRIS, figura 7). A partir de les dades obtingudes, han estat preparats diferents indicadors mixtos mesclant els indicadors NQS, NQS4S, NQT i NQT4S amb 1 o 2 dels colorants de la taula III. D'aquests indicadors mixtos, n'han estat determinades les coordenades cromàtiques a diversos valors de pH (taula IV), i els resultats obtinguts han estat representats a la figura 11.

Cal remarcar que els mixtos que han estat preparats amb blau de metilè han donat coordenades que s'allunyen considerablement de les calculades teòricament, fet que hom atribueix a la presència de Zn^{2+} en la composició del blau de metilè, el qual destorba el viratge dels indicadors. En canvi, els mixtos preparats amb blau solar (que és un complex de Cu^{2+}) han donat bons resultats a causa, probablement, de la major estabilitat del colorant enfront del complex Cu (indicador) $^{2+}$.

Hom ha observat que els punts de color amb índex de gris $g > 20$ corresponen a colors molt grisos, i per tant els indicadors mixtos que tenen la forma àcida o la bàsica superior a aquest límit es veuen grisos en un interval de pH molt gran i no presenten gaire utilitat pràctica.

També hom ha observat (figura 11) que tots els mixtos preparats a partir del mateix indicador donen viratges entre colors molt semblants, si bé més o menys grisos. Per tal de comprovar això, han estat calculats els extrems de viratge previstos per a diferents indicadors mixtos de la NQS, NQS4S, NQT i NQT4S amb diferents colorants i a diferents valors de pH per al punt gris. Els resultats són donats a la figura 12.

TAULA IV

Indicadors mixtos de punt gris preparats

Indicador	Colorant	pH del punt gris	Símbol en la figura 11	Valors de pH representats
NQS	BC	9.40	△	5.30, 7.40, 9.30, 9.53, 12.70
	BC/BP	9.20	○	5.30, 7.40, 9.22, 12.60
NQS4S	BP	8.04	△	3.28, 7.90, 12.88
	BS	8.91	○	7.40, 8.90, 12.80
	BC/BP	8.60	□	3.40, 12.60
NQT	TS	9.00	△	5.70, 8.60, 9.18, 11.03
	TS/AP	9.20	○	5.70, 8.60, 9.18, 11.03
	TS/AP	9.80	□	5.66, 8.92, 9.69, 10.92
NQT4S	BC	7.84	△	5.30, 7.74, 8.62, 10.50
	TS	8.30	○	5.30, 8.14, 8.42, 10.52
	BC/TS	8.00	□	5.29, 7.73, 8.10, 8.42, 10.51

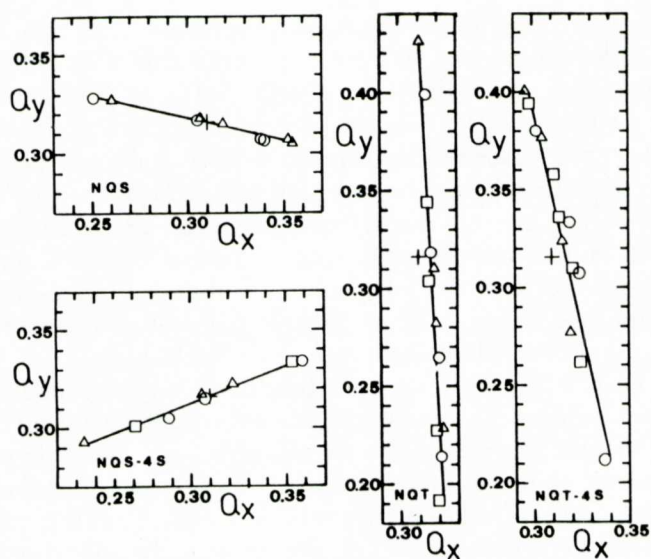


Fig. 11. Viratges experimentals dels indicadors mixtos de la taula IV.

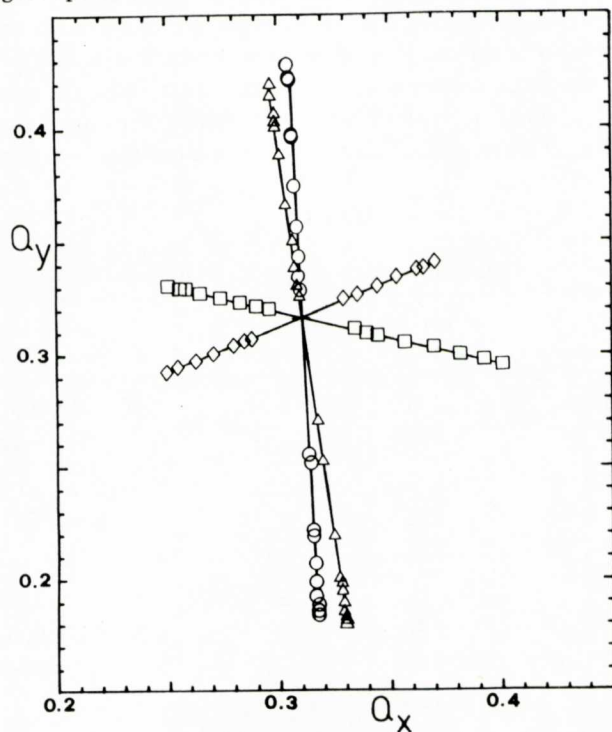


Fig. 12. Viratges calculats per a diferents indicadors mixtos de punt gris: (\square) indicadors mixtos de NQS; (\diamond) indicadors mixtos de NQS4S; (\circ) indicadors mixtos de NQT; (\triangle) indicadors mixtos de NQT4S.

En aquesta figura hom observa que tots els mixtos preparats a partir del mateix indicador viren entre colors situats tots ells en la mateixa recta cromàtica, independentment dels colorants emprats. Aquest fet ha estat comprovat en altres indicadors d'ús habitual (ataronjat de metil, vermell de metil, verd de bromocresol i vermell de fenol segons les dades bibliogràfiques de diferents autors,^{17, 20, 25, 32} com mostra la figura 13, i per tant és una norma general per a tots els indicadors. No ha estat trobada constància d'aquest fet en la bibliografia, i per tant hom ha deduït l'expressió que defineix aquesta recta, partint de la teoria del color complementari.

14. EQUACIÓ DE LA RECTA DELS INDICADORS MIXTOS

El pendent de la recta que defineix un indicador mixt que passa pel punt gris pot ésser donat així:

$$p = \frac{Qy_a - Gy}{Qx_a - Gx} \quad (61)$$

Substituint Qy_a i Qx_a per llurs valors segons les expressions 59 i 60, i ordenant termes, ens queda:

$$p = \frac{J_a (Qy_a - Gy) + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i (Qy_i - Gy)}{J_a (Qx_a - Gx) + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i (Qx_i - Gx)} \quad (62)$$

Que, segons les equacions 51 i 53, podem escriure així:

$$p = \frac{J_a (Qy_a - Gy) - J_{I_{pH}} (Qy_{I_{pH}} - Gy)}{J_a (Qx_a - Gx) - J_{I_{pH}} (Qx_{I_{pH}} - Gx)} \quad (63)$$

Expressió que demostra que el pendent de la recta d'un indicador mixt no depèn dels colorants emprats en la seva preparació.

Substituint ara $J_{I_{pH}}$, $Qy_{I_{pH}}$ i $Qx_{I_{pH}}$ per llurs valors segons les expressions 55, 41 i 22, ordenant i simplificant termes queda:

$$p = \frac{J_a (Qy_a - Gy) - J_b (Qy_b - Gy)}{J_a (Qx_a - Gx) - J_b (Qx_b - Gx)} \quad (64)$$

Segons aquesta expressió, el pendent de la recta dels indicadors mixtos que poden ésser preparats a partir d'un determinat indicador depèn únicament dels paràmetres cromàtics dels extrems del viratge d'aquest indicador.

La validesa d'aquesta expressió ha estat comprovada, tal com mostra la taula V, comparant els valors de p calculats a partir d'ella (p_c) amb els obtinguts per regressió lineal de les coordenades dels punts de color representats a les figures 12 i 13 (p_t) i de les dels punts de color de la figura 12 (p_e) els quals han estat obtinguts dels diferents indicadors mixtos preparats. La desviació dels valors experimentals (p_e) de la NQT4S és atribuïda a la ràpida descomposició d'aquest indicador en medi bàsic.

TAULA V

Comparació de les rectes d'indicadors mixtos de diferents indicadors, calculades per diferents mètodes

Indicador	P_c	P_t	P_e
NQS	- 0.237	- 0.236	- 0.231
NQS4S	0.398	0.399	0.378
NQT	- 19.3	- 19.4	- 18.6
NQT4S	- 7.16	- 7.14	- 4.52
Ataronjat de metil	- 9.90	- 9.88	-
Vermell de metil	- 24.7	- 25.1	-
Vermell de fenol	6.30	6.36	-
Verd de bromocresol	0.776	0.776	-

El càlcul previ de l'equació de la recta dels indicadors mixtos mostra entre quins colors spectralment purs virarà el mixt a preparar; aquests colors seran els mateixos per a tots els mixtos preparats a partir del mateix indicador. També permet, donada una sèrie de colorants de paràmetres cromàtics coneguts, calcular ràpidament en el diagrama cromàtic (figura 14), i sense necessitat de càlcul, els viratges previstos per als diferents mixtos que hom pot preparar amb aquests colorants, i llavors comparar-los.

15. INDICADORS MIXTOS AMB EL MILLOR VIRATGE

De tots els indicadors mixtos que hom pot preparar amb un indicador i dos colorants, el millor és el que dona el mateix índex de gris per a

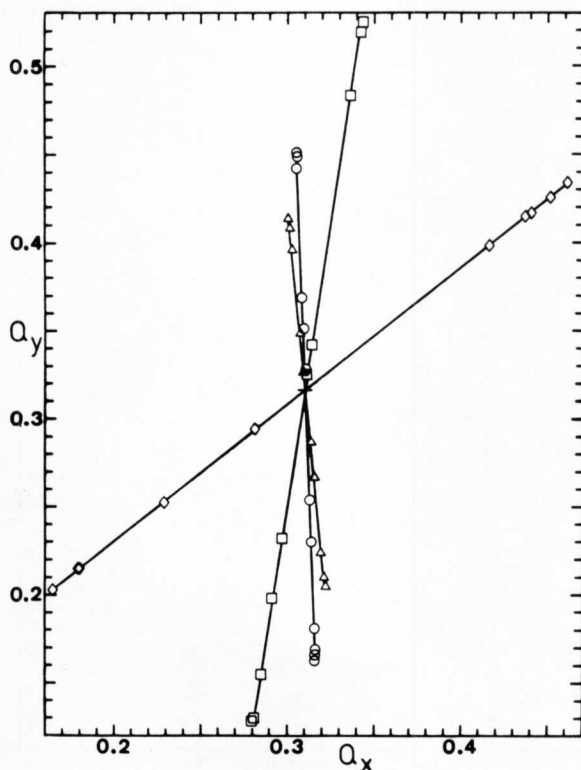


Fig. 13. Viratges calculats per a diferents indicadors mixtos de punt gris: (□) indicadors mixtos de vermell de fenol; (◇) indicadors mixtos de verd de bromocresol; (○) indicadors mixtos de vermell de metil; (△) indicadors mixtos d'ataronjat de metil.

les seves formes àcida i bàsica. En aquest mixt el viratge total és entre dos colors complementaris acromàticament equivalents.

El valor de pH al qual aquest gris és de color gris pot ésser calculat igualant les g de les seves formes àcida i bàsica, calculades segons l'expressió 31:

$$\frac{Gy (Qf_a^o - Qf_a)}{Qy_a^o (Qf_a - Gr)} = \frac{Gy (Qf_b^o - Qf_b)}{Qy_b^o (Qf_b - Gr)} \quad (65)$$

Substituint Qf_a i Qf_b per llurs valors segons les equacions 59 i 60, considerant una mescla amb dos colorants i un indicador, i ordenant termes, obtenim:

$$\frac{Qy_b^o (J_b V_{r_b} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}})}{Qy_a^o (J_a V_{r_a} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}})} =$$

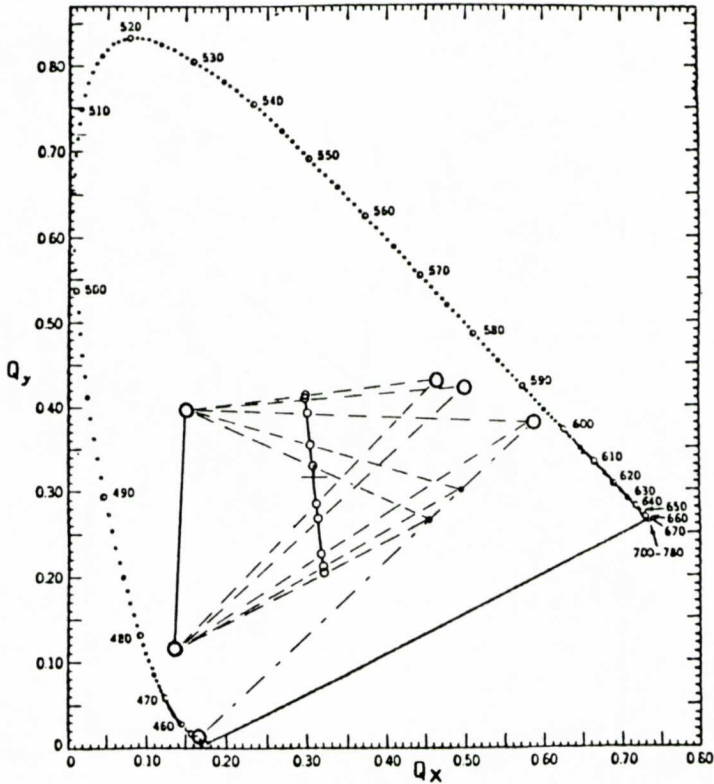


Fig. 14. Càlcul gràfic dels viratges de diferents indicadors mixtos de punt gris del mateix indicador, coneixent llur recta d'indicadors mixtos.

$$= \frac{J_b (Qr'_b - Qr_b) + m_1 J_1 (Qr'_b - Qr_1) + m_2 J_2 (Qr'_b - Qr_2)}{J_a (Qr'_a - Qr_a) + m_1 J_1 (Qr'_a - Qr_1) + m_2 J_2 (Qr'_a - Qr_2)} \quad (66)$$

ja que, segons l'equació 53, la condició imposada perquè el mixt passi pel punt gris és:

$$m_1 J_1 V_{r_1} + m_2 J_2 V_{r_2} = - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}}$$

Però si donem $J_{I_{pH}}$ i $V_{r_{I_{pH}}}$ com a combinació de les formes àcida i bàsica de l'indicador, resulta, segons les expressions 55, 41 i 22:

$$\frac{J_b V_{r_b} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}}}{J_a V_{r_a} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}}} = - \frac{q}{1 - q} \quad (67)$$

Substituint aquesta expressió i les expressions 56 i 57, que donen els valors de m_1 i m_2 , en la 66, i ordenant termes, hom obté una expressió del tipus:

$$- \frac{q}{A(1-q)} = \frac{Bq - C(1-q)}{Dq - E(1-q)} \quad (68)$$

on:

$$A = \frac{Q'_{a^0}}{Q'_{b^0}} \quad (68)$$

$$B = J_b D_{12} (Q'_{b^0} - Q_{r_b}) - J_a (D_{a2} (Q'_{b^0} - Q_{r_1}) + D_{1a} (Q'_{b^0} - Q_{r_2}))$$

$$C = J_b D_{12} (Q'_{b^0} - Q_{r_b}) - J_b (D_{b2} (Q'_{b^0} - Q_{r_1}) + D_{1b} (Q'_{b^0} - Q_{r_2}))$$

$$D = J_a D_{12} (Q'_{a^0} - Q_{r_a}) - J_a (D_{a2} (Q'_{a^0} - Q_{r_1}) + D_{1a} (Q'_{a^0} - Q_{r_2}))$$

$$E = J_a D_{12} (Q'_{a^0} - Q_{r_a}) - J_b (D_{b2} (Q'_{a^0} - Q_{r_1}) + D_{1b} (Q'_{a^0} - Q_{r_2}))$$

Només pot existir una sola solució de l'equació 68; per tant, l'única solució possible serà:

$$\frac{q}{1-q} = - \frac{AB + E}{2D} + \sqrt{\left[\frac{AB + E}{2D} \right]^2 - \frac{AC}{D}} \quad (69)$$

ja que si la solució negativa de l'arrel fos correcta, també ho seria la positiva i llavors existirien dues solucions.

Com que

$$\frac{q}{1-q} = \frac{|H^+|}{K_a}$$

(on K_a és la constant de dissociació de l'indicador), finalment obtindrem:

$$pH_0 = pK_a - \log \left[\sqrt{\left[\frac{AB + C}{2D} \right]^2 - \frac{AC}{D}} - \frac{AB + E}{2D} \right] \quad (70)$$

on pH_0 és el valor de pH al qual un indicador mixt, preparat a partir de determinats indicador i colorants i que virés entre dos colors igual de grisos, seria de color gris.

TAULA VI

Indicadors mixtos de punt gris corresponent al pH_0

Indicador mixt	pH_0	pH	g teòrica	g observada
NQT4S/AP/TS	8.58	5.31	3.2	3.3
		7.70	6.9	7.6
		8.60	109	109
		10.54	3.2	4.9
NQT/AP/TS	9.61	5.68	4.0	4.0
		8.58	7.7	7.6
		9.54	206	96
		11.93	4.0	3.8

Després d'haver calculat el valor de pH_0 , hom pot calcular Qf_a , Qf_b , g_a i g_b , a partir de les expressions 59, 60 i 31. Dels valors de g_a i g_b (que seran iguals) podem deduir la utilitat del sistema indicador/colorants com a indicador mixt: si g_a i g_b són petits ($g < 20$), el sistema serà útil per a preparar indicadors mixtos de punt gris a valors de pH més o menys propers, segons el valor de g , al pH_0 , mentre que si són grans ($g > 20$) no podrà ésser utilitzats aquests indicador i colorants per a preparar bons indicadors mixtos de punt gris.

16. APLICACIONS DELS INDICADORS MIXTOS

Per tal de comprovar la utilitat dels indicadors mixtos preparats han estat valorats amb NaOH diversos àcids de pK_a comprès entre 4 i 6, utilitzant indicadors mixtos que presenten el punt gris al pH que correspon al punt d'equivalència de les valoracions.

Els àcids valorats han estat: biftalat potàssic, àcid acètic, àcid butíric i àcid valeriànic en solucions de l'ordre de 10^{-2} i 10^{-3} M. En tots els casos l'error de valoració ha estat inferior a l'1%.

També ha estat valorada una solució de biftalat potàssic aproximadament 2×10^{-4} M utilitzant l'indicador mixt de NQT4S/BC a pH del punt gris 7.84 (pH del punt d'equivalència: 7.85 per a una solució 2×10^{-4} M). Aquesta valoració ha estat efectuada en corrent de nitrogen i corregint els resultats amb un blanc en les mateixes condicions i quantitat d'indicador. Els resultats obtinguts per a diferents valoracions són donats a la taula VII.

TAULA VII

Valoració de biftalat potàssic aproximadament 2×10^{-4} M
 Mols de biftalat potàssic posats: 9.942×10^{-6}

mols trobats	error relatiu
9.974×10^{-6}	0.32%
9.974×10^{-6}	0.32%
9.974×10^{-6}	0.32%
10.16×10^{-6}	2.23%
10.16×10^{-6}	2.23%
9.879×10^{-6}	0.64%
10.16×10^{-6}	2.23%

Valor mitjà: $(10.04 \pm 0.12) \times 10^{-6}$

17. SIMBOLOGIA EMPRADA EN TEORIA DEL COLOR

- R : Representa les coordenades tristímuls X, Y o Z. És definida per l'expressió:

$$R = k \int H_{\lambda} T_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} d\lambda$$

- \bar{r}_{λ} : Funció de distribució espectral dels estímuls primaris de la C.I.E. \bar{x} , \bar{y} o \bar{z} . Està tabulada per a cada longitud d'ona.
- H_{λ} : Distribució espectral del flux irradiat per l'il·luminant. Està tabulat a cada longitud d'ona per a cada il·luminant.
- r : Representa les coordenades de cromaticitat x, y o z. És definida així:

$$r = R/(X + Y + Z)$$

- R_c : Representa les coordenades tristímuls complementàries X_c , Y_c o Z_c . És definida així:

$$R_c = k \int H_{\lambda} A_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} d\lambda$$

- Q_r : Representa les coordenades cromàtiques complementàries Q_x , Q_y o Q_z . És independent de la concentració i del camí òptic. El seu valor és:

$$Q_r = R_c/(X_c + Y_c + Z_c)$$

- G_r : Representa les coordenades cromàtiques complementàries del punt gris G_x , G_y o G_z . És una característica de l'il·luminant i de la precisió en el càlcul de les coordenades.

- V_r : Coordenades cromàtiques complementàries referides a les del punt gris. Representa V_x , V_y o V_z . És definida així:

$$V_r = Q_r - G_r$$

- J : Concentració de color o concentració òptica. És definida així:

$$J = K (X_c + Y_c + Z_c)$$

- E : Absortivitat efectiva. És independent de la concentració i del camí òptic. És definida per:

$$J = c E l$$

- “o” : El símbol “o” indica que es tracta de les coordenades del color espectralment pur corresponent a un colorant determinat.

- g : Índex de gris. És una mesura de la grisor d'un color determinat. És definida així:

$$g = \frac{G_y (Q_r^o - Q_r)}{Q_y^o (Q_r - G_r)}$$

- “'” : El símbol “'” indica que es tracta d'una mescla de colorants.

- “_a” : El subíndex “_a” indica que es tracta de la forma àcida d'un indicador.

- “_b” : El subíndex “_b” indica que es tracta de la forma bàsica d'un indicador.

- “_{I_{pH}}” : El subíndex “_{I_{pH}}” indica que es tracta d'un indicador a un pH determinat.

- “₁” : El subíndex “₁” indica que es tracta d'un colorant.

- “₂” : El subíndex “₂” indica que es tracta d'un colorant.

BIBLIOGRAFIA

1. V. RODRIGO. Tesi de Llicenciatura.
2. A. IZQUIERDO, E. BOSCH, V. RODRIGO. *Talanta*, 29, 112 (1982).
3. M. D. LUQUE DE CASTRO, E. COSANO, D. PEREZ-BENDITO, M. VAL-CARCEL. *Anales de Química*, 75, 861 (1979).
4. I. GRECU, M. NEAMTU. *Revue de Chim. Minerale*, 4, 495 (1967).
5. B. A. GINGRAS, R. W. HORNAL, C. H. BAYLEY. *Can. J. Chem.* 38, 712 (1960).
6. COLTHUP, DALY, WIBERLEY: "*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*". Academic Press. Nova York (1964), 206.
7. T. UEDA, A. TAKADA, K. KOSUGI. *Yakugaku Zasshi*, 91, 1244 (1971).
8. B. A. GINGRAS, R. L. SOMORJAL, C. H. BAYLEY. *Can J. Chem.* 39, 973 (1961).
9. B. A. GINGRAS, T. SUPRUNCHUK, C. H. BAYLEY. *Can J. Chem.* 40, 1953 (1962).
10. R. B. SINGH, B. S. GARG, R. P. SINGH. *Talanta*, 25, 619 (1978).
11. D. ROSALES, J. M. CANO-PAVÓN. *Analyst*, 107, 385 (1982).
12. KIRK-OTHMER: "*Encyclopedia of Chemical Technology*", (2^a Ed.) John Wiley & Sons. Nova York (1964), 5, 801.
13. Mc GRAW-HILL: "*Encyclopedia of Science and Technology*", Nova York (1971), 3, 312.
14. M. G. MELLON: "*Analytical Absorption Spectroscopy*", John Wiley & Sons. Nova York (1953), 515.
15. G. J. CHAMBERLIN, D. G. CHAMBERLIN: "*Colour, its measurement, computation and application*". Heyden. Londres (1980), 60.
16. BILLMEYER, SALTZMAN: "*Principles of color technology*" (2^a Ed.). John Wiley & Sons. Nova York (1981), 57.
17. S. KOTRLY, K. VYTRAS. *Talanta*, 18, 253 (1971).
18. C. REILLEY, H. FLASCHKA, S. LAURENT I B. LAURENT, *Anal. Chem.* 32, 1218 (1960).
19. H. FLASCHKA. *Talanta*, 8, 342 (1961).
20. C. REILLEY I E. SMITH. *Anal. Chem.* 32, 1233 (1960).
21. H. FLASCHKA. *Talanta*, 7, 90 (1960).
22. V. CERDÀ I C. MONGAY. *Anales de Química*, 76, 154 (1980).
23. A. ALBERT, E. P. SERJEANT: "*The determination of ionization constants*". Chapman and Hall, 44 (1974).
25. E. BOSCHI I M. D. PRAT. Comunicació privada.
26. MEITES, L.: "*Handbook of Analytical Chemistry*". Mc Graw-Hill. Nova York (1963), 3-36.
27. E. BISHOP: "*Indicators*". Pergamon Press. Oxford (1972).
28. BEILSTEIN 7-720, Syst. n^o 674 (1910).
29. E. COATES, B. RIGG. *J. Soc. Dyers and Colourists*, 81, 469 (1965).
30. E. COATES, B. RIGG. *J. Soc. Dyers and Colourists*, 83, 328 (1967).

31. R. J. W. LE FÈVRE, J. B. SOUSA I R. L. WERNER. *J. Chem. Soc.* 1954, 4686.
32. K. VYTRAS, S. KOTRLY, E. VONDRUSKOVA I B. VORÁC. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 35, 3379 (1970).
33. J. CACHO, C. NERIN, L. RUBERTE I E. RIVAS. *Anal. Chem.* 54, 1446 (1982).
34. THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS: "*Colour Index*" Revised Third Edition (1975). Londres.

UN PROGRAMA PER A CALCULAR L'HOMOLOGIA SIMPLICIAL

per

JORDI SALUDES I CLOSA

De la Secció de Matemàtiques de la SCCFQM.

1. INTRODUCCIÓ

Aquest programa ens permet de calcular els grups d'homologia d'un complex simplicial finit de dimensió m ; al qual hom adjunta —si volem— una cel·la de dimensió k , segons una aplicació simplicial donada, entre una triangulació de S^{k-1} i el complex.

Sigui K un complex simplicial i anomenem els seus vèrtexs amb nombres naturals diferents. Considerem a K l'orientació α que s'obté a cada símplex en recórrer els seus vèrtexs de manera creixent. Direm K^α a K amb aquesta orientació. Així podem referir-nos al complex, donant una llista de tots els seus símplexs com i -uples ($0 \leq i \leq n$).

A partir d'aquesta llista el programa calcularà els grups d'homologia (des de n fins a 1) del complex que li hem donat.

L'adjunció de cel·les la tractarem més endavant.

2. CÀLCUL DE LES MÀTRIS D'INCIDÈNCIA

Si s^r és un r -símplex de K^α , la seva vora es fa:

$$s^r = \sum_k [s^r, s_k^{r-1}]^\alpha s_k^{r-1}, \quad \text{on } s_k^{r-1}$$

recorre els símplexs de dimensió $r - 1$ i $[s^r, s_k^{r-1}]^\alpha$ és el nombre d'incidència hom es defineix com zero si s_k^{r-1} no és cara de s^r ; $+ 1$ si s_k^{r-1} és cara de s^r i a més l'orientació α coincideix a s_k^{r-1} amb la induïda per s^r que és:

$$s_k^{r-1} = (-1)^i \langle a_0, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_r \rangle$$

on $s^r = \langle a_0, \dots, a_r \rangle$ (s_k^{r-1} s'obté de s^r suprimint-hi un vèrtex); i si α no coincideix amb la induïda $[s^r, s_k^{r-1}]^\alpha = -1$. Com que α és donat pels vèrtexs creixents, és trivial que:

$$[s^r, s_k^{r-1}] = \begin{cases} (-1)^i & \text{Si } s_k^{r-1} = \langle a_0, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_r \rangle \\ 0 & \text{Si } s_k^{r-1} \text{ no és cara de } s^r \end{cases}$$

El càlcul dels nombres d'incidència és, doncs, prou senzill.

$C_r(K^\alpha)$ és un grup abelià lliure amb base $\{s_i^{r-1}\}$. La matriu en aquestes bases de l'aplicació vora:

$$\partial: C_r(K^\alpha) \longrightarrow C_{r-1}(K^\alpha)$$

és la formada pels nombres d'incidència $M_r = ([s_i^r, s_k^{r-1}])$. El programa elabora aquestes matrius generant les cares de cada r -simplex, buscant-les al $(r-1)$ -esquelet i posant $+1$ o -1 segons es tracti.

Per tal de calcular l'homologia de dimensió r , necessitem les matrius d'incidència M_{r+1} i M_r corresponents a:

$$C_{r+1}(K^\alpha) \xrightarrow{\partial_{r+1}} C_r(K^\alpha) \xrightarrow{\partial_r} C_{r-1}(K^\alpha)$$

3. CICLES, VORES I EL PAS AL QUOCIENT

Els cicles de $C_r(K)$ són exactament $\ker \partial_r$. Per tant el primer problema és trobar una base del nucli de M_r . Per a fer tot això aprofitem unes subrutines de diagonalització entera de matrius.

Sabem que tota matriu rectangular entera A es pot diagonalitzar (possiblement amb zeros quan s'acaba la diagonal): $D = U \cdot A \cdot V$ on U i V són les matrius dels canvis de base (inversibles enteres). El mètode és com segueix:

Suposem $a_{11} \neq 0$. (Si $a_{11} = 0$ fent un canvi de files i columnes podem suposar-ho diferent de zero). Si $a_{1i} \neq 0$, calculem $d = \text{m.c.d.}(a_{11}, a_{1i})$ mitjançant l'algorisme d'Euclides. Per la identitat de Bezout: $d = r \cdot a_{11} + s \cdot a_{1i}$; d'altra banda $a_{11} = r_p \cdot d$ i $a_{1i} = s_p \cdot d$. Ara ja és clar que:

$$\begin{pmatrix} r & s_p \\ s & -r_p \end{pmatrix},$$

de les concentracions de color J de les solucions amb què hom prepara la mescla segons la dilució efectuada. D'aquí l'equació anterior pot ésser donada així:

$$V_{r_{I_{pH}}} J_{I_{pH}} + m_1 V_{r_1} J_1 + m_2 V_{r_2} J_2 = 0 \quad (53)$$

on m_1 i m_2 són les relacions entre el volum de colorant "1" i "2" respectivament i el volum de solució d'indicador posats a la mescla, i cal determinar-les per a poder preparar l'indicador mixt.

L'expressió 53 pot ésser aplicada a les tres coordenades V_x , V_y i V_z i per tant obtindrem un sistema de tres equacions, de les quals només dues són independents, amb dues incògnites (m_1 i m_2).

Resolent aquest sistema per V_x i V_y , obtindrem, segons la regla de Cramer:

$$m_1 = - \frac{J_{I_{pH}} \begin{vmatrix} V_{x_{I_{pH}}} & V_{x_2} \\ V_{y_{I_{pH}}} & V_{y_2} \end{vmatrix}}{J_1 D_{12}} \quad D_{12} = \begin{vmatrix} V_{x_1} & V_{x_2} \\ V_{y_1} & V_{y_2} \end{vmatrix} \quad (54)$$

Hom pot calcular $J_{I_{pH}}$ segons:

$$J_{I_{pH}} = qJ_a - (1 - q) J_b \quad (55)$$

i $V_{x_{I_{pH}}}$ i $V_{y_{I_{pH}}}$ segons les equacions 51, 41 i 22. Substituint els valors en l'expressió 54, hom arriba a:

$$m_1 = - \frac{qJ_a D_{a2} + (1 - q) J_b D_{b2}}{J_1 D_{12}} \quad (56)$$

$$D_{a2} = \begin{vmatrix} V_{x_a} & V_{x_2} \\ V_{y_a} & V_{y_2} \end{vmatrix} \quad D_{b2} = \begin{vmatrix} V_{x_b} & V_{x_2} \\ V_{y_b} & V_{y_2} \end{vmatrix}$$

i igualment per a m_2 :

$$m_2 = - \frac{qJ_a D_{1a} + (1 - q) J_b D_{1b}}{J_2 D_{12}} \quad (57)$$

$$D_{1a} = \begin{vmatrix} V_{x_1} & V_{x_a} \\ V_{y_1} & V_{y_a} \end{vmatrix} \quad D_{1b} = \begin{vmatrix} V_{x_1} & V_{x_b} \\ V_{y_1} & V_{y_b} \end{vmatrix}$$

Per tant, coneixent les coordenades i la concentració de color de les formes àcida i bàsica de l'indicador i dels dos colorants, podem calcular la composició (m_1 i m_2) de qualsevol indicador mixt de punt gris que vulguem preparar, ja que només ens caldrà determinar q a partir del pK_a de l'indicador i del valor de pH al qual vulguem que l'indicador mixt mostri color gris.

També podem preparar indicadors mixtos amb un sol colorant; llavors el valor de pH al qual el mixt ha d'ésser de color gris és fixat pel mateix colorant, ja que només hi ha una forma intermèdia de l'indicador que pugui donar el punt gris per mescla amb el colorant.

Les coordenades d'aquesta forma ($Q_{r_{I_{pH}}}$) poden ésser calculades per intersecció de la recta que passa pel punt de color del colorant (Q_{r_1}) i el punt gris (Gr) amb la recta que representa el viratge de l'indicador. Aleshores hom pot calcular el pH del punt gris, a partir de l'equació 48, i la composició d'aquest mixt:

$$m_1 = - \frac{J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}}}{J_1 V_{r_1}} \quad (58)$$

com deduïm fàcilment de l'expressió 53 aplicada a un sol colorant.

Abans de preparar un indicador mixt podem preveure la seva possible utilitat calculant entre quines coordenades canviarà de color, a partir de les expressions:

$$Q'_{fa} = \frac{J_a Q_{ra} + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i Q_{ri}}{J_a + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i} \quad (59)$$

$$Q'_{fb} = \frac{J_b Q_{rb} + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i Q_{ri}}{J_b + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i} \quad (60)$$

que són deduïdes fàcilment de l'expressió 37.

13. PREPARACIÓ D'INDICADORS MIXTOS

Ha estat desenvolupat un programa de càlcul en llenguatge BASIC per a calcular la composició dels diferents indicadors mixtos a preparar,

així com els extrems de llurs viratges (programa GRIS, figura 7). A partir de les dades obtingudes, han estat preparats diferents indicadors mixtos mesclant els indicadors NQS, NQS4S, NQT i NQT4S amb 1 o 2 dels colorants de la taula III. D'aquests indicadors mixtos, n'han estat determinades les coordenades cromàtiques a diversos valors de pH (taula IV), i els resultats obtinguts han estat representats a la figura 11.

Cal remarcar que els mixtos que han estat preparats amb blau de metilè han donat coordenades que s'allunyen considerablement de les calculades teòricament, fet que hom atribueix a la presència de Zn^{2+} en la composició del blau de metilè, el qual destorba el viratge dels indicadors. En canvi, els mixtos preparats amb blau solar (que és un complex de Cu^{2+}) han donat bons resultats a causa, probablement, de la major estabilitat del colorant enfront del complex Cu (indicador) $^{2+}$.

Hom ha observat que els punts de color amb índex de gris $g > 20$ corresponen a colors molt grisos, i per tant els indicadors mixtos que tenen la forma àcida o la bàsica superior a aquest límit es veuen grisos en un interval de pH molt gran i no presenten gaire utilitat pràctica.

També hom ha observat (figura 11) que tots els mixtos preparats a partir del mateix indicador donen viratges entre colors molt semblants, si bé més o menys grisos. Per tal de comprovar això, han estat calculats els extrems de viratge previstos per a diferents indicadors mixtos de la NQS, NQS4S, NQT i NQT4S amb diferents colorants i a diferents valors de pH per al punt gris. Els resultats són donats a la figura 12.

TAULA IV

Indicadors mixtos de punt gris preparats

Indicador	Colorant	pH del punt gris	Símbol en la figura 11	Valors de pH representats
NQS	BC	9.40	△	5.30, 7.40, 9.30, 9.53, 12.70
	BC/BP	9.20	○	5.30, 7.40, 9.22, 12.60
NQS4S	BP	8.04	△	3.28, 7.90, 12.88
	BS	8.91	○	7.40, 8.90, 12.80
	BC/BP	8.60	□	3.40, 12.60
NQT	TS	9.00	△	5.70, 8.60, 9.18, 11.03
	TS/AP	9.20	○	5.70, 8.60, 9.18, 11.03
	TS/AP	9.80	□	5.66, 8.92, 9.69, 10.92
NQT4S	BC	7.84	△	5.30, 7.74, 8.62, 10.50
	TS	8.30	○	5.30, 8.14, 8.42, 10.52
	BC/TS	8.00	□	5.29, 7.73, 8.10, 8.42, 10.51

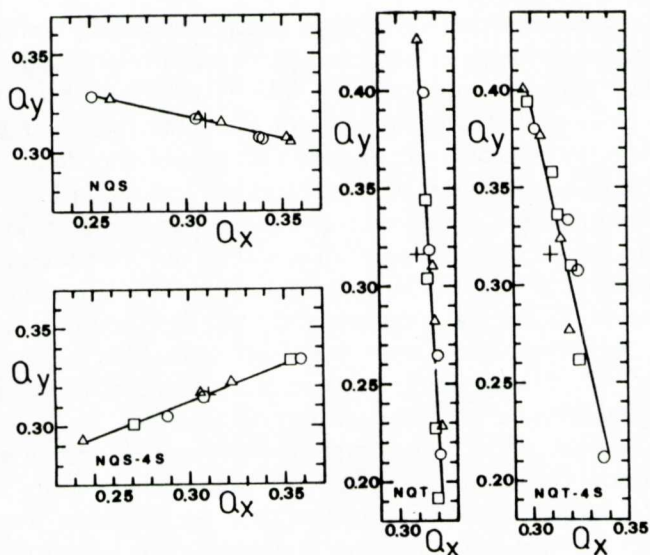


Fig. 11. Viratges experimentals dels indicadors mixtos de la taula IV.

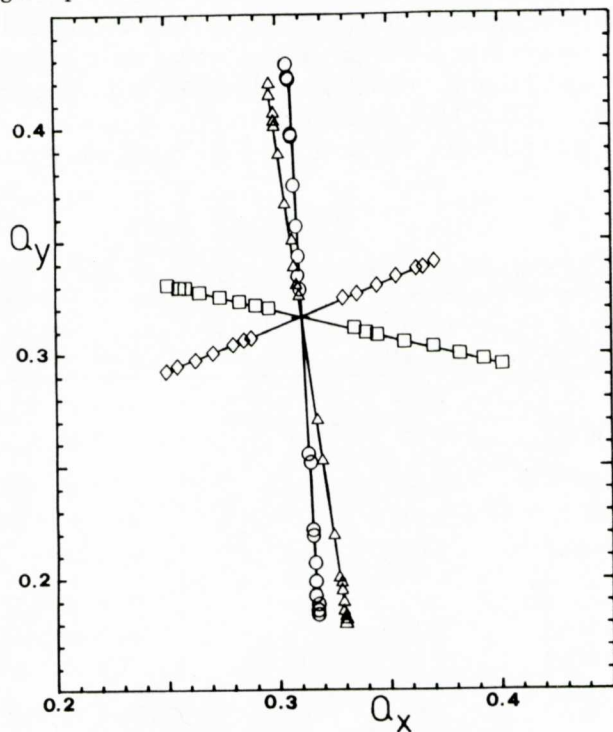


Fig. 12. Viratges calculats per a diferents indicadors mixtos de punt gris: (\square) indicadors mixtos de NQS; (\diamond) indicadors mixtos de NQS4S; (\circ) indicadors mixtos de NQT; (\triangle) indicadors mixtos de NQT4S.

En aquesta figura hom observa que tots els mixtos preparats a partir del mateix indicador viren entre colors situats tots ells en la mateixa recta cromàtica, independentment dels colorants emprats. Aquest fet ha estat comprovat en altres indicadors d'ús habitual (ataronjat de metil, vermell de metil, verd de bromocresol i vermell de fenol segons les dades bibliogràfiques de diferents autors,^{17, 20, 25, 32} com mostra la figura 13, i per tant és una norma general per a tots els indicadors. No ha estat trobada constància d'aquest fet en la bibliografia, i per tant hom ha deduït l'expressió que defineix aquesta recta, partint de la teoria del color complementari.

14. EQUACIÓ DE LA RECTA DELS INDICADORS MIXTOS

El pendent de la recta que defineix un indicador mixt que passa pel punt gris pot ésser donat així:

$$p = \frac{Qy_a - Gy}{Qx_a - Gx} \quad (61)$$

Substituint Qy_a i Qx_a per llurs valors segons les expressions 59 i 60, i ordenant termes, ens queda:

$$p = \frac{J_a (Qy_a - Gy) + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i (Qy_i - Gy)}{J_a (Qx_a - Gx) + \sum_i^{1 \circ 2} m_i J_i (Qx_i - Gx)} \quad (62)$$

Que, segons les equacions 51 i 53, podem escriure així:

$$p = \frac{J_a (Qy_a - Gy) - J_{I_{pH}} (Qy_{I_{pH}} - Gy)}{J_a (Qx_a - Gx) - J_{I_{pH}} (Qx_{I_{pH}} - Gx)} \quad (63)$$

Expressió que demostra que el pendent de la recta d'un indicador mixt no depèn dels colorants emprats en la seva preparació.

Substituint ara $J_{I_{pH}}$, $Qy_{I_{pH}}$ i $Qx_{I_{pH}}$ per llurs valors segons les expressions 55, 41 i 22, ordenant i simplificant termes queda:

$$p = \frac{J_a (Qy_a - Gy) - J_b (Qy_b - Gy)}{J_a (Qx_a - Gx) - J_b (Qx_b - Gx)} \quad (64)$$

Segons aquesta expressió, el pendent de la recta dels indicadors mixtos que poden ésser preparats a partir d'un determinat indicador depèn únicament dels paràmetres cromàtics dels extrems del viratge d'aquest indicador.

La validesa d'aquesta expressió ha estat comprovada, tal com mostra la taula V, comparant els valors de p calculats a partir d'ella (p_c) amb els obtinguts per regressió lineal de les coordenades dels punts de color representats a les figures 12 i 13 (p_t) i de les dels punts de color de la figura 12 (p_e) els quals han estat obtinguts dels diferents indicadors mixtos preparats. La desviació dels valors experimentals (p_e) de la NQT4S és atribuïda a la ràpida descomposició d'aquest indicador en medi bàsic.

TAULA V

Comparació de les rectes d'indicadors mixtos de diferents indicadors, calculades per diferents mètodes

Indicador	P_c	P_t	P_e
NQS	- 0.237	- 0.236	- 0.231
NQS4S	0.398	0.399	0.378
NQT	- 19.3	- 19.4	- 18.6
NQT4S	- 7.16	- 7.14	- 4.52
Ataronjat de metil	- 9.90	- 9.88	-
Vermell de metil	- 24.7	- 25.1	-
Vermell de fenol	6.30	6.36	-
Verd de bromocresol	0.776	0.776	-

El càlcul previ de l'equació de la recta dels indicadors mixtos mostra entre quins colors espectralment purs virarà el mixt a preparar; aquests colors seran els mateixos per a tots els mixtos preparats a partir del mateix indicador. També permet, donada una sèrie de colorants de paràmetres cromàtics coneguts, calcular ràpidament en el diagrama cromàtic (figura 14), i sense necessitat de càlcul, els viratges previstos per als diferents mixtos que hom pot preparar amb aquests colorants, i llavors comparar-los.

15. INDICADORS MIXTOS AMB EL MILLOR VIRATGE

De tots els indicadors mixtos que hom pot preparar amb un indicador i dos colorants, el millor és el que dona el mateix índex de gris per a

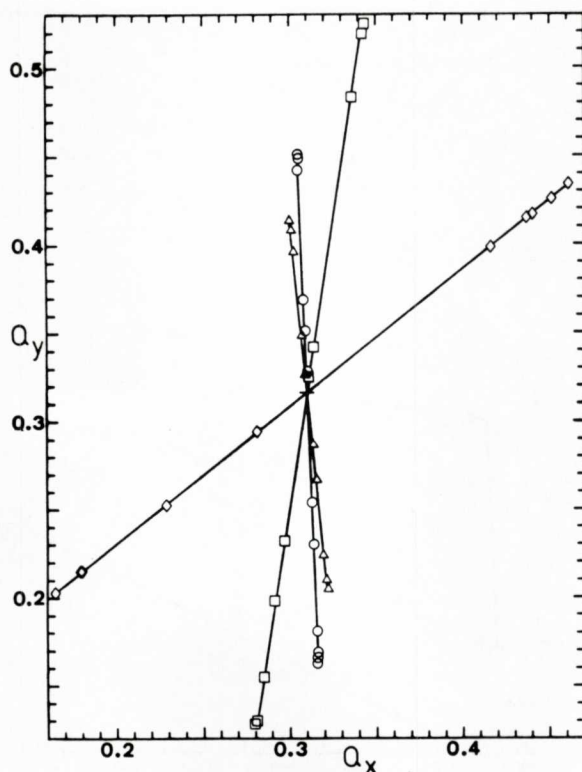


Fig. 13. Viratges calculats per a diferents indicadors mixtos de punt gris: (□) indicadors mixtos de vermell de fenol; (◇) indicadors mixtos de verd de bromocresol; (○) indicadors mixtos de vermell de metil; (△) indicadors mixtos d'ataronjat de metil.

les seves formes àcida i bàsica. En aquest mixt el viratge total és entre dos colors complementaris acromàticament equivalents.

El valor de pH al qual aquest gris és de color gris pot ésser calculat igualant les g de les seves formes àcida i bàsica, calculades segons l'expressió 31:

$$\frac{Gy (Qf_a^o - Qf_a)}{Qy_a^o (Qf_a - Gr)} = \frac{Gy (Qf_b^o - Qf_b)}{Qy_b^o (Qf_b - Gr)} \quad (65)$$

Substituint Qf_a i Qf_b per llurs valors segons les equacions 59 i 60, considerant una mescla amb dos colorants i un indicador, i ordenant termes, obtenim:

$$\frac{Qy_b^o (J_b V_{r_b} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}})}{Qy_a^o (J_a V_{r_a} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}})} =$$

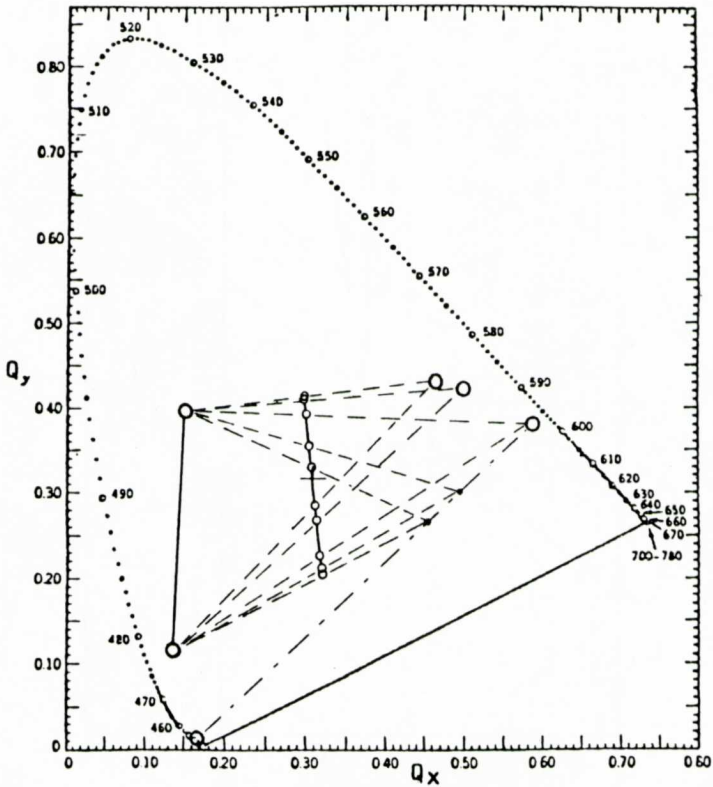


Fig. 14. Càlcul gràfic dels viratges de diferents indicadors mixtos de punt gris del mateix indicador, coneixent llur recta d'indicadors mixtos.

$$= \frac{J_b (Qr'_b - Qr_b) + m_1 J_1 (Qr'_b - Qr_1) + m_2 J_2 (Qr'_b - Qr_2)}{J_a (Qr'_a - Qr_a) + m_1 J_1 (Qr'_a - Qr_1) + m_2 J_2 (Qr'_a - Qr_2)} \quad (66)$$

ja que, segons l'equació 53, la condició imposada perquè el mixt passi pel punt gris és:

$$m_1 J_1 V_{r_1} + m_2 J_2 V_{r_2} = - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}}$$

Però si donem $J_{I_{pH}}$ i $V_{r_{I_{pH}}}$ com a combinació de les formes àcida i bàsica de l'indicador, resulta, segons les expressions 55, 41 i 22:

$$\frac{J_b V_{r_b} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}}}{J_a V_{r_a} - J_{I_{pH}} V_{r_{I_{pH}}}} = - \frac{q}{1 - q} \quad (67)$$

Substituint aquesta expressió i les expressions 56 i 57, que donen els valors de m_1 i m_2 , en la 66, i ordenant termes, hom obté una expressió del tipus:

$$-\frac{q}{A(1-q)} = \frac{Bq - C(1-q)}{Dq - E(1-q)} \quad (68)$$

on:

$$A = \frac{Q'_a{}^o}{Q'_b{}^o} \quad (68)$$

$$B = J_b D_{12} (Q'_b{}^o - Q_{r_b}) - J_a (D_{a2} (Q'_b{}^o - Q_{r_1}) + D_{1a} (Q'_b{}^o - Q_{r_2}))$$

$$C = J_b D_{12} (Q'_b{}^o - Q_{r_b}) - J_b (D_{b2} (Q'_b{}^o - Q_{r_1}) + D_{1b} (Q'_b{}^o - Q_{r_2}))$$

$$D = J_a D_{12} (Q'_a{}^o - Q_{r_a}) - J_a (D_{a2} (Q'_a{}^o - Q_{r_1}) + D_{1a} (Q'_a{}^o - Q_{r_2}))$$

$$E = J_a D_{12} (Q'_a{}^o - Q_{r_a}) - J_b (D_{b2} (Q'_a{}^o - Q_{r_1}) + D_{1b} (Q'_a{}^o - Q_{r_2}))$$

Només pot existir una sola solució de l'equació 68; per tant, l'única solució possible serà:

$$\frac{q}{1-q} = -\frac{AB+E}{2D} + \sqrt{\left[\frac{AB+E}{2D}\right]^2 - \frac{AC}{D}} \quad (69)$$

ja que si la solució negativa de l'arrel fos correcta, també ho seria la positiva i llavors existirien dues solucions.

Com que

$$\frac{q}{1-q} = \frac{|H^+|}{K_a}$$

(on K_a és la constant de dissociació de l'indicador), finalment obtindrem:

$$pH_o = pK_a - \log \left[\sqrt{\left[\frac{AB+C}{2D}\right]^2 - \frac{AC}{D}} - \frac{AB+E}{2D} \right] \quad (70)$$

on pH_o és el valor de pH al qual un indicador mixt, preparat a partir de determinats indicador i colorants i que virés entre dos colors igual de grisos, seria de color gris.

TAULA VI

Indicadors mixtos de punt gris corresponent al pH_0

Indicador mixt	pH_0	pH	g teòrica	g observada
NQT4S/AP/TS	8.58	5.31	3.2	3.3
		7.70	6.9	7.6
		8.60	109	109
		10.54	3.2	4.9
NQT/AP/TS	9.61	5.68	4.0	4.0
		8.58	7.7	7.6
		9.54	206	96
		11.93	4.0	3.8

Després d'haver calculat el valor de pH_0 , hom pot calcular Qf_a , Qf_b , g_a i g_b , a partir de les expressions 59, 60 i 31. Dels valors de g_a i g_b (que seran iguals) podem deduir la utilitat del sistema indicador/colorants com a indicador mixt: si g_a i g_b són petits ($g < 20$), el sistema serà útil per a preparar indicadors mixtos de punt gris a valors de pH més o menys propers, segons el valor de g , al pH_0 , mentre que si són grans ($g > 20$) no podrà ésser utilitzats aquests indicador i colorants per a preparar bons indicadors mixtos de punt gris.

16. APLICACIONS DELS INDICADORS MIXTOS

Per tal de comprovar la utilitat dels indicadors mixtos preparats han estat valorats amb NaOH diversos àcids de pK_a comprès entre 4 i 6, utilitzant indicadors mixtos que presenten el punt gris al pH que correspon al punt d'equivalència de les valoracions.

Els àcids valorats han estat: biftalat potàssic, àcid acètic, àcid butíric i àcid valerianic en solucions de l'ordre de 10^{-2} i 10^{-3} M. En tots els casos l'error de valoració ha estat inferior a l'1%.

També ha estat valorada una solució de biftalat potàssic aproximadament 2×10^{-4} M utilitzant l'indicador mixt de NQT4S/BC a pH del punt gris 7.84 (pH del punt d'equivalència: 7.85 per a una solució 2×10^{-4} M). Aquesta valoració ha estat efectuada en corrent de nitrogen i corregint els resultats amb un blanc en les mateixes condicions i quantitat d'indicador. Els resultats obtinguts per a diferents valoracions són donats a la taula VII.

TAULA VII

Valoració de biftalat potàssic aproximadament 2×10^{-4} M
 Mols de biftalat potàssic posats: 9.942×10^{-6}

mols trobats	error relatiu
9.974×10^{-6}	0.32%
9.974×10^{-6}	0.32%
9.974×10^{-6}	0.32%
10.16×10^{-6}	2.23%
10.16×10^{-6}	2.23%
9.879×10^{-6}	0.64%
10.16×10^{-6}	2.23%

Valor mitjà: $(10.04 \pm 0.12) \times 10^{-6}$

17. SIMBOLOGIA EMPRADA EN TEORIA DEL COLOR

- R : Representa les coordenades tristímuls X, Y o Z. És definida per l'expressió:

$$R = k \int H_{\lambda} T_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} d\lambda$$

- \bar{r}_{λ} : Funció de distribució espectral dels estímuls primaris de la C.I.E. \bar{x} , \bar{y} o \bar{z} . Està tabulada per a cada longitud d'ona.

- H_{λ} : Distribució espectral del flux irradiat per l'illuminant. Està tabulat a cada longitud d'ona per a cada illuminant.

- r : Representa les coordenades de cromaticitat x, y o z. És definida així:

$$r = R/(X + Y + Z)$$

- R_c : Representa les coordenades tristímuls complementàries X_c , Y_c o Z_c . És definida així:

$$R_c = k \int H_{\lambda} A_{\lambda} \bar{r}_{\lambda} d\lambda$$

- Q_r : Representa les coordenades cromàtiques complementàries Q_x , Q_y o Q_z . És independent de la concentració i del camí òptic. El seu valor és:

$$Q_r = R_c/(X_c + Y_c + Z_c)$$

- G_r : Representa les coordenades cromàtiques complementàries del punt gris G_x , G_y o G_z . És una característica de l'illuminant i de la precisió en el càlcul de les coordenades.

- V_r : Coordenades cromàtiques complementàries referides a les del punt gris. Representa V_x , V_y o V_z . És definida així:

$$V_r = Q_r - G_r$$

- J : Concentració de color o concentració òptica. És definida així:

$$J = K (X_c + Y_c + Z_c)$$

- E : Absortivitat efectiva. És independent de la concentració i del camí òptic. És definida per:

$$J = c E l$$

- “ o ” : El símbol “ o ” indica que es tracta de les coordenades del color espectralment pur corresponent a un colorant determinat.

- g : Índex de gris. És una mesura de la grisor d'un color determinat. És definida així:

$$g = \frac{G_y (Q_r^o - Q_r)}{Q_y^o (Q_r - G_r)}$$

- “ $'$ ” : El símbol “ $'$ ” indica que es tracta d'una mescla de colorants.

- “ $_a$ ” : El subíndex “ $_a$ ” indica que es tracta de la forma àcida d'un indicador.

- “ $_b$ ” : El subíndex “ $_b$ ” indica que es tracta de la forma bàsica d'un indicador.

- “ $_{pH}$ ” : El subíndex “ $_{pH}$ ” indica que es tracta d'un indicador a un pH determinat.

- “ $_1$ ” : El subíndex “ $_1$ ” indica que es tracta d'un colorant.

- “ $_2$ ” : El subíndex “ $_2$ ” indica que es tracta d'un colorant.

BIBLIOGRAFIA

1. V. RODRIGO. Tesi de Llicenciatura.
2. A. IZQUIERDO, E. BOSCH, V. RODRIGO. *Talanta*, 29, 112 (1982).
3. M. D. LUQUE DE CASTRO, E. COSANO, D. PEREZ-BENDITO, M. VALCARCEL. *Anales de Química*, 75, 861 (1979).
4. I. GRECU, M. NEAMTU. *Revue de Chim. Minerale*, 4, 495 (1967).
5. B. A. GINGRAS, R. W. HORNAL, C. H. BAYLEY. *Can. J. Chem.* 38, 712 (1960).
6. COLTHUP, DALY, WIBERLEY: "*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*". Academic Press. Nova York (1964), 206.
7. T. UEDA, A. TAKADA, K. KOSUGI. *Yakugaku Zasshi*, 91, 1244 (1971).
8. B. A. GINGRAS, R. L. SOMORJAL, C. H. BAYLEY. *Can J. Chem.* 39, 973 (1961).
9. B. A. GINGRAS, T. SUPRUNCHUK, C. H. BAYLEY. *Can J. Chem.* 40, 1953 (1962).
10. R. B. SINGH, B. S. GARG, R. P. SINGH. *Talanta*, 25, 619 (1978).
11. D. ROSALES, J. M. CANO-PAVÓN. *Analyst*, 107, 385 (1982).
12. KIRK-OTHMER: "*Encyclopedia of Chemical Technology*", (2^a Ed.) John Wiley & Sons. Nova York (1964), 5, 801.
13. Mc GRAW-HILL: "*Encyclopedia of Science and Technology*", Nova York (1971), 3, 312.
14. M. G. MELLON: "*Analytical Absorption Spectroscopy*", John Wiley & Sons. Nova York (1953), 515.
15. G. J. CHAMBERLIN, D. G. CHAMBERLIN: "*Colour, its measurement, computation and application*". Heyden. Londres (1980), 60.
16. BILLMEYER, SALTZMAN: "*Principles of color technology*" (2^a Ed.). John Wiley & Sons. Nova York (1981), 57.
17. S. KOTRLY, K. VYTRAS. *Talanta*, 18, 253 (1971).
18. C. REILLEY, H. FLASCHKA, S. LAURENT I B. LAURENT, *Anal. Chem.* 32, 1218 (1960).
19. H. FLASCHKA. *Talanta*, 8, 342 (1961).
20. C. REILLEY I E. SMITH. *Anal. Chem.* 32, 1233 (1960).
21. H. FLASCHKA. *Talanta*, 7, 90 (1960).
22. V. CERDÀ I C. MONGAY. *Anales de Química*, 76, 154 (1980).
23. A. ALBERT, E. P. SERJEANT: "*The determination of ionization constants*". Chapman and Hall, 44 (1974).
25. E. BOSCHI I M. D. PRAT. Comunicació privada.
26. MEITES, L.: "*Handbook of Analytical Chemistry*". Mc Graw-Hill. Nova York (1963), 3-36.
27. E. BISHOP: "*Indicators*". Pergamon Press. Oxford (1972).
28. BEILSTEIN 7-720, Syst. n^o 674 (1910).
29. E. COATES, B. RIGG. *J. Soc. Dyers and Colourists*, 81, 469 (1965).
30. E. COATES, B. RIGG. *J. Soc. Dyers and Colourists*, 83, 328 (1967).

31. R. J. W. LE FÈVRE, J. B. SOUSA I R. L. WERNER. *J. Chem. Soc.* 1954, 4686.
32. K. VYTRAS, S. KOTRLY, E. VONDRUSKOVA I B. VORÁC. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 35, 3379 (1970).
33. J. CACHO, C. NERIN, L. RUBERTE I E. RIVAS. *Anal. Chem.* 54, 1446 (1982).
34. THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS: "*Colour Index*" Revised Third Edition (1975). Londres.