



The Hungarian contribution to iodometric methods, Karoly Than and Winkler Lajos, the determination of dissolved oxygen and the iodo index

Title in Spanish: *La aportación húngara a los métodos iodométricos, Karoly Than y Lajos Winkler, la determinación de oxígeno disuelto y el índice de iodo*

Purificación Sáez Plaza¹, Julia Martín¹, Agustín G. Asuero^{1*}

¹Departamento de Química Analítica, Universidad de Sevilla, 41012-Sevilla.

ABSTRACT: Under the background of the iodometric methods we analyze the life and work of two great Hungarian scientists, Than and Winkler, teacher and disciple. They were responsible for the introduction of scientific chemistry and pharmaceutical education in his country, which moved in the orbit of the Austro-Hungarian Empire. Both generated a school of excellence in the academic field. Than contributes among many other discoveries to the use of potassium biiodate for the standardization of sodium thiosulfate and Winkler develops an iodometric method for the determination of dissolved oxygen in waters, a classic of chemical analysis, the use of which continues today. The use of potassium dichromate by Zulkovsky opened the possibility to the analytical applications of the oxidations with dichromate in iodometry. The iodide, bromide and iodine index determinations, make the analytical chemistry of halogens a distinctive branch of Hungarian science. Schulek, a disciple of Winkler, opens the door to the development of pharmaceutical analysis and the pharmaceutical industry in Hungary.

RESUMEN: Tras el trasfondo de los métodos iodométricos se procede a analizar la vida y la obra de dos grandes científicos húngaros, Than y Winkler, maestro y discípulo, responsables de la introducción de la química científica y de la educación farmacéutica en su país, que se movía en la órbita del imperio austro-húngaro, generando una escuela de excelencia en el ámbito académico. Than contribuye entre otros muchos descubrimientos a la utilización del bi-iodato potásico para la estandarización de tiosulfato de sodio. Winkler pone a punto un método iodométrico de determinación del oxígeno disuelto en aguas, un clásico de la química analítica, todavía en uso hoy día. El uso del dicromato de potasio por Zulkovsky abre la posibilidad a las aplicaciones analíticas de las oxidaciones con dicromato en iodometría. Las determinaciones de yoduro y bromuro y la del índice de yodo, entre otras, hace que la química analítica de los halógenos pueda considerarse una rama distintiva de la ciencia húngara. Schulek, discípulo de Winkler, abre las puertas al desarrollo del análisis y de la industria farmacéutica en Hungría.

*Corresponding Author: asuero@us.es

Received: October 10, 2017 Accepted: October 18, 2017

An Real Acad Farm Vol. 83, Nº 3 (2017), pp. 332-342

Language of Manuscript: Spanish

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de los métodos iodométricos en el desarrollo del análisis volumétrico ha sido fundamental, así como la aportación de destacados farmacéuticos a este tema de estudio, objeto de la Tesis Doctoral de Sáez-Plaza (1). El primer departamento químico en Hungría se crea en 1763 en la famosa academia minera (2-3) de Selmebánya, donde se llevan a cabo ejercicios de laboratorio de química analítica. En este trabajo se aborda el estudio de la vida y obra de dos grandes científicos húngaros, Than y Winkler, que operan bajo el paraguas del imperio austro-húngaro, responsables de la introducción de la química científica y de la educación farmacéutica de su país, bajo el telón de fondo de los métodos iodométricos de análisis. La escuela de Than (4-5), organizador, maestro y científico ejemplar, y Winkler, farmacéutico y discípulo, aporta excelentes profesores e investigadores universitarios. Than goza de una educación privilegiada junto a Bunsen y Wurtz, tras sus estudios realizado en Viena, y de vuelta a su país, fruto

de las vicisitudes históricas acontecidas en 1860, vive el tránsito en la universidad del alemán al húngaro, lo que le permite llegar a profesor, recomendado por sus mentores. La importancia del Instituto de Química de la Universidad de Budapest lo convierte en un auténtico referente. Winkler nos lega un método de determinación de oxígeno disuelto en agua (6), ya clásico, todavía en uso. Los halógenos son objeto de atención por parte de los científicos húngaros hasta tal punto que puede decirse sin exageración que la química analítica de estos elementos es una ciencia distintiva húngara.

2. KAROLY THAN Y LA INTRODUCCIÓN DE LA QUÍMICA CIENTÍFICA Y DE LA EDUCACIÓN FARMACÉUTICA EN HUNGRÍA

La investigación sistemática y organizada de la química y de la educación farmacéutica en Hungría comienza (4-12) con Than. Natural de Óbese (hoy Serbia), se alista a los 15 años en el ejército húngaro durante la revolución de 1848-49. Tras la derrota se interrumpe (13)

el proceso de “Magyarization”, y el lenguaje de la enseñanza vuelve a ser de nuevo el alemán. El uso del húngaro se consideró un acto revolucionario hasta 1860, cuando el emperador Francisco José permite su reintroducción en las escuelas. Than se emplea como aprendiz de farmacia en varias ciudades húngaras, ya que al concluir la guerra su madre había muerto y su padre se había arruinado financieramente. Uno de los farmacéuticos le ayuda a completar sus estudios en la escuela secundaria de Szeged. Acude becado a la Universidad de Viena, a estudiar farmacia en la Facultad de Medicina, aunque se pasa a la de Artes Liberales, para estudiar química. En 1858 concluye su doctorado, bajo la dirección del químico orgánico Josef Redtenbacher (1810-1870), con quien había estudiado en Praga, Theodor Wertheim (1820-1864) (antecesor de Than en Budapest).

A continuación, Than estudia química en Heidelberg, con Bunsen (aunque también física con Kirchoff y matemáticas con Cantor), y también en París, con Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884), donde contacta con los químicos franceses. De retorno a Viena se convierte en asistente de Redtenbacher y se orienta hacia la química-física y la gasometría. En 1860 es nombrado profesor de la

Universidad de Budapest, sucediendo a Theodor Wertheim (1820-1864), que marcha a la Universidad de Graz, al ser austriaco y carecer de la necesaria fluidez en la lengua húngara (13), que se reintroducía ese mismo año en las universidades húngaras.

Than fue recomendado para el puesto por Bunsen, Redtenbacher, y el propio Wertheim, quien cuando retorna a Viena habla muy bien y con mucha reverencia de las capacidades de Than. En 1872, año en que contrae matrimonio con Ervina Kleinshmidt (y del que vienen 5 hijos), Than crea el primer Instituto de Química en la “Pest University” de Budapest, que adquirió fama en toda Europa. Than, miembro de la Academia de Ciencias de Hungría, de la que llegó a ser Vicepresidente (Presidente de la sección de matemáticas y ciencias naturales durante 25 años) representa un papel importante en el desarrollo de la química en las universidades húngaras, siendo un referente para muchas generaciones de químicos, médicos y farmacéuticos. Sus resultados fueron tenidos en cuenta en otras instituciones de Europa y de Estados Unidos. Once de sus estudiantes llegaron a convertirse en profesores universitarios (13).



Figura 1. Karoly Than (1834-1908). Museo Nádasi András de materiales didácticos para ilustrar el aprendizaje de la Química; http://www.tanszertar.hu/eken/2007_02/na_0702.htm.



Figura 2. Juego de pesas (izquierda) y mercurio (derecha) de Than Karoly (1834-1908). Museo Nádasi András de materiales didácticos para ilustrar el aprendizaje de la Química; http://www.tanszertar.hu/eken/2007_02/na_0702.htm.

Than (Figura 1) fue una pieza clave en la fundación de la revista húngara de química “Magyar Chemiai Folyóirat” (9), contribuyendo incluso con fondos de su propio peculio personal. Estuvo comprometido (Figura 2) con la enseñanza y didáctica de la química (14). Vicepresidente de la Sociedad Húngara de ciencias naturales de 1862 a 1872, y Presidente, de 1872 a 1880. Fue miembro de la Casa Superior del Parlamento. El nuevo edificio de química en Trefort Garden, que todavía se encuentra en uso, puede considerarse como su última obra. Muere muy pronto tras su retiro, concediéndosele el título de Barón (8).

Fue editor de las dos primeras farmacopeas (15-16) húngaras. A Than se debe también la introducción del bicarbonato de potasio como estándar para acidimetría y alcalimetría (17-20). Than recomienda, ya en 1865, antes de publicarse la teoría iónica de Arrhenius, expresar los resultados de los análisis en función del porcentaje de cada constituyente (21), en lugar de hacerlo en forma de sales. Este procedimiento sólo se adopta en la práctica general tras recomendación de Ostwald, quien en su segunda edición de la obra “Los Fundamentos Científicos de la Química Analítica” (22) agradece con una nota a pie de la pág. 220 la anterior sugerencia de Than:

“Dieser Ausweg ist schon lange, noch vor der Aufstellung der Ionentheorie, von C. Than vorgeschlagen und später an einer Reihe von Beispielen praktisch durchgeführt worden” (Trad.: Esta solución ha sido propuesta desde hace tiempo, previa al establecimiento de la teoría iónica, por C. von Than, y se ha llevado a la práctica en una serie de ejemplos).

Los métodos de análisis de gases de Than eran precisos y los de análisis volumétrico fueron internacionalmente reconocidos y aceptados.

Than (23) redacta la obra “Elementos de química

experimental” obra magna para la que había recogido información durante 25 años. Szabadvary y Szökefalvi-Nagy (24) comentan

“Had this book not been published in Hungarian but in a better-known language, it would surely be recorded among the greatest books in the history of chemistry”

La primera parte de la obra (13), influenciada por la Química General (25) de Wilhelm Ostwald, estaba dedicada a la química-física, y cubría los temas fundamentales, valencia y equivalente, composición química, mecánica química (cinética y afinidad), y energética (termodinámica), termoquímica, electroquímica... Al final de la misma se recogía un bosquejo de la historia de la química y de la literatura química contemporánea. En la segunda parte se describían los elementos con detalle, clasificándolos en metales y no metales. En la tercera, se mostraba un resumen preciso de los compuestos inorgánicos, siguiendo un sistema propio, basado en el principio de analogía (15) entre los diferentes grupos de compuestos que son

“equally composed and have similar chemical features”

Esta de todas formas no fue la primera obra publicada, ya que previamente Lajos Ilosvay, discípulo suyo, publica su primer libro en 1880, dedicándoselo a su maestro Than, y Béla Lengyel publica otra con el sistema de Than, lo que causó cierto malestar entre el maestro y su antiguo alumno.

Than (26-27) también escribió un “practicum” para estudiantes de farmacia que contenía los elementos de análisis cualitativo y cuantitativo, y otro libro sobre análisis químico con una introducción teórica y una descripción de las reacciones químicas. Su producción científica global ha sido puesta recientemente (28) en línea, correspondiéndose con una versión previa impresa sobre “La vida y el trabajo de Karoly” publicada en 2008 por la Academia de Ciencias de Hungría.

El uso de la disolución de tiosulfato sódico en iodometría, en aquella época, se hizo general. Sin embargo, su estandarización constituía en un grave problema, ya que las sustancias utilizadas hoy día con ese propósito no eran accesible comercialmente en un estado de pureza suficiente. La única estandarización posible era el uso de iodo, siendo entonces su purificación complicada e insuficiente.

Than introduce el uso de bi-iodato de potasio (29, 19), suministrando así un método mucho más simple para llevar a cabo la estandarización. Tras el bi-iodato de potasio se utilizan ácido iódico (30) y más tarde iodato de potasio (31), en la estandarización del tiosulfato de potasio. En 1874 Mohr usa por primera vez una mezcla de iodato y ioduro (en exceso), para determinar ácidos (32-33). Esa misma mezcla utiliza Kjeldahl en la valoración del exceso de ácido (34-35) en el acabado analítico de su famoso método.

3. ZULKOWSKI Y EL USO DEL DICROMATO DE POTASIO

Un método conocido y aplicado para la determinación de ácido crómico consiste (4-5) en calentar el cromato con ácido clorhídrico concentrado, pasando el cloro desprendido a través de una disolución de ioduro de potasio, midiéndose a continuación el iodo formado con una disolución 0,1 N de tiosulfato de sodio. La destilación del cloro es a la vez engorrosa e innecesaria (36), ya que el ácido crómico se reduce con facilidad en presencia de ioduro de potasio. Si se añade una disolución de dicromato potásico a otra de ioduro de potasio no se percibe reacción alguna. Sin embargo, al añadir gota a gota ácido clorhídrico el resultado es la aparición inmediata de iodo, que se disuelve dependiendo de la cantidad de ioduro de potasio en el medio, o se deposita en forma de polvo. Zulkovsky (36) expresa esto de la forma

“Es ist eine längst bekannte und vielfach geübte Methode, die Chromsäure in der Weise zu bestimmen, dass man das betreffende Chromat mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entweichende Chlor in eine vorgelegte Jodkaliumlösung leitet. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine Zehntel normallösung von unterschwefligsaurem Natron gemessen, deren Menge zugleich das Maass für die Quantität der Chromsäure bildet.

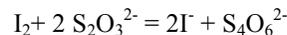
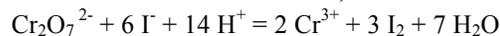
Ich habe gefunden, dass die jedenfalls umständliche Chlordestillation vollkommen überflüssig ist, weil die Chromsäure in wässriger Lösung durch Jodwasserstoff mit Leichtigkeit reducirt wird. Giebt man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine genügende Menge Jodkalium, so ist keine Reaction wahrzunehmen, fügt man jedoch Salzsäure tropfenweise zu, so entsteht sofort eine Ausscheidung von Jod, welches je nach der Quantität des Jodkaliums, gelöst bleibt oder auch in Pulverform abgeschieden wird.”

El proceso químico se puede expresar por la siguiente ecuación:

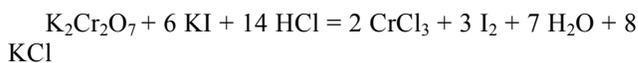


Resulta posible entonces una nueva determinación iodométrica de ácido crómico y sus sales, ya que la cantidad de iodo formado se puede determinar con facilidad con la ayuda de tiosulfato sódico.

En términos modernos se tiene, en forma iónica



o en forma molecular



Un peso fórmula de dicromato potásico origina 3 moles de iodo que requieren 6 moles de tiosulfato de sodio. Luego 1 mol de tiosulfato se corresponde con 1/6 mol de dicromato, por lo que una disolución 0,1 N de tiosulfato, que contiene 24,819 g de la sal pentahidratada por litro ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) se corresponde con 1/60 mol de dicromato, esto es $294,185/60 \text{ g} = 4,903 \text{ g}$, teniendo en cuenta los pesos atómicos actuales. El punto final viene dado por la desaparición del intenso color azul que forma el iodo con el almidón en presencia de cloruro; el color de la disolución pasa al de la sal de cromo(III), verde. El establecimiento por Zulkovsky (36) de que bajo ciertas condiciones experimentales el dicromato de potasio reacciona estequiométricamente con ioduro de potasio fue un importante descubrimiento en iodometría, al abrir la posibilidad a las aplicaciones analíticas de las oxidaciones con dicromato. Karl Zulkovsky (1833-1901) fue profesor ayudante de la Universidad de Wien y, más tarde (9), profesor de tecnología química en la Universidad de Brünn, actual Brno (República Checa), que entonces formaba parte del imperio austro-húngaro. Algunas sustancias orgánicas pueden oxidarse o descomponerse con dicromato, por lo que a partir de la cantidad de dicromato consumido puede encontrarse la cantidad de sustancia orgánica analizada. Resichauer (37-38) fue el primero en aplicar el método para la determinación de alcoholes metílico y etílico. El exceso de dicromato se determinaba con sulfato de Fe(II) y permanganato.

4. UNA ANOTACIÓN SOBRE LOS ESTUDIOS DE FARMACIA EN HUNGRÍA

Los estudios regulares de farmacia en Hungría (39-41) comenzaron en 1770 con la fundación de la Facultad de Medicina en la “Nagyszombat University”. Los primeros graduados en farmacia datan de 1771. El número de estudiantes creció de forma gradual; en los primeros años académicos eran 4-7, después 8-12, y más tarde, en 1786, el número llegaba ya a 24. En los años 30 del siglo pasado su número era de 70-80, y después de 1945 unos 150-160 estudiantes cursaban farmacia en la Universidad, y en la actualidad unos 120. Al principio se impartía un curso a los estudiantes de farmacia, y más tarde estos cursos tenían 2 años académicos de duración y más adelante 4. Esta relativamente corta formación universitaria suministraba una buena base para la futura profesión de los estudiantes de farmacia y muchos de ellos podían acrecentar notablemente sus conocimientos si lo deseaban. Entre ellos hubo muchas figuras sobresalientes, que llegaron a

adquirir fama mundial como científicos, incluso como artistas. Muchos fueron honrados con premios académicos y contratados en diversas universidades desempeñando (39, 41) una actividad científica y didáctica excelente.

5. ASPECTOS DE LA VIDA Y OBRA DE LAJOS WINKLER, FARMACÉUTICO

Lajos Winkler (1863-1939) (Figuras 3 y 4) es una de las grandes personalidades de la química analítica en Hungría (4-5, 42-51). Nace en Arad (de una familia de nueve hermanos), donde es aprendiz de farmacia. Estudia farmacia en Budapest, y tras graduarse permanece en la Universidad como asistente de Than. Tras la muerte de éste, el Instituto se divide en dos partes, encargándose Winkler de la cátedra de analítica (la otra, era la de farmacología). Director del primer Departamento de Química de la Universidad de Budapest durante más de 25

años. Winkler, al contrario que Than, su maestro, no participó de forma regular en el trabajo de sociedades científicas. Aparece de cuando en cuando entre los editores de revista, aunque no de forma duradera. Celoso de su tiempo, se guardaba de invertirlo en obligaciones relacionadas con la vida pública y social científica. Trabajaba de noche (de 6 p.m. a 6 a.m.) porque (42)

“during the day a man of an institute is unable to work, being troubled all the time”.

Impartía las clases de 2 a 3 p.m., dedicándose de 3 a 6 p.m. a los asuntos de gestión del Instituto. Era considerado raro por su modo de vida, aunque confiesa a un discípulo

“I am not as crazy as I look, moreover, I am not crazy at all, I only play the crazy man otherwise they would not let me live”



Figura 3. Lajos Winkler (1863-1939). Az egyetemi gyógyszerészképzés kialakulása és fejlődése. <http://mek.oszk.hu/02100/02185/html/993.html> (La formación y el desarrollo de la formación universitaria farmacéutica).

Como resultado de su dedicación publica 242 trabajos, 150 de ellos en alemán, en las revistas de más alto "standing" (45). Winkler abrió nuevos horizontes en química analítica, destacando sus aportaciones (46) en gravimetría de elevada precisión, análisis de aguas y de gases, y de productos farmacéuticos. Los métodos que elabora se resumen en la contribución publicada en Stuttgart (1931-1936) en la serie "Die chemische Analyse" XXIX y XXX (52). Advierte la importancia de mantener estrictamente las condiciones experimentales prescritas en todos los métodos reproducibles. La aplicación del principio de reproducibilidad, en química analítica (y otras ciencias), constituye uno de sus objetivos más importantes. Obtiene resultados analíticos importantes con unos medios muy escasos y limitados. La mayor parte de sus trabajos originales trata (4-5) sobre la determinación de oxígeno en agua, índices de yodo y de bromo, absorción de amoniaco en disolución de ácido bórico, y determinación de cloro y yodo en agua.

Winkler participó en la preparación de los volúmenes II-IV de la Pharmacoepa Hungarica (46), de la que Than era editor en jefe. Su sentido práctico y habilidad crítica le permiten crear técnicas duraderas, en particular valoraciones colorimétricas para la determinación de

metales y contaminantes en aguas.

Winkler escribió una serie de libros, la mayor parte de ellos en alemán, describiendo principalmente sus propios métodos. Su *Handbok* acerca de las investigaciones químicas de laboratorio fue internacionalmente reconocido. También escribió la sección de análisis de aguas en la edición final del Handbook analítico técnico de Lunge-Berl. Winkler fue uno de los mayores exponentes del análisis clásico, probablemente el más completo de los científicos (4-5), en su época, en este campo. Tenía cierta aversión por los métodos físico-químicos de análisis, posiblemente porque consideraba a la química analítica como un arte antes que una ciencia, y opinaba que las artes no pueden someterse a automatización. Sostenía que al igual que un sastre necesita una máquina de coser, es necesario disponer una cierto equipo básica, admitiendo no obstante que el equipo más fino no puede sustituir la destreza y la inteligencia de un químico experto. Miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de Hungría en 1896, y numerario en 1922. En 1933 contrae una neumonía y septicemia, de la cual nunca se recupera completamente, empeorando gradualmente su salud, falleciendo en 1939.

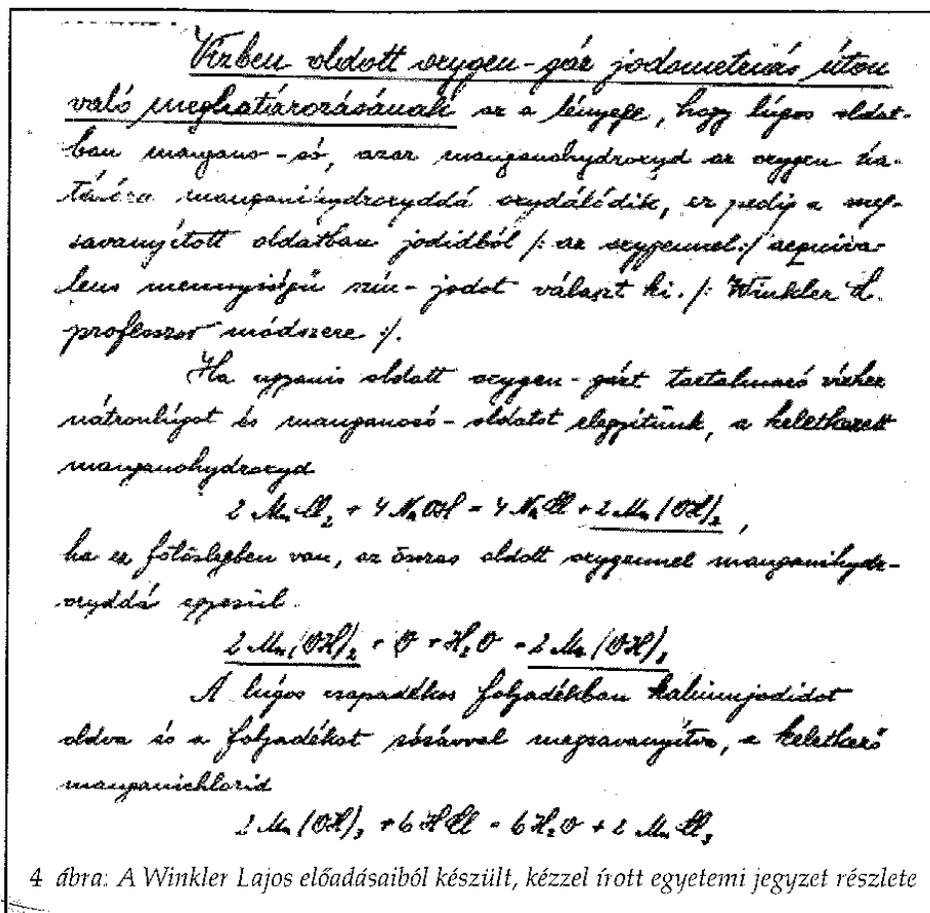


Figura 4. Detalles manuscritos de una de las conferencias de Lajos Winkler (Majoros y Mazak, Acta Pharmaceutica Hungarica 2010, 80, 81-92, p. 85).

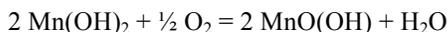
6. LA DETERMINACIÓN IODOMÉTRICA DE OXÍGENO DISUELTO EN AGUAS

Winkler desarrolla a la edad de 25 años, mientras realiza su tesis doctoral sobre la determinación de oxígeno en agua “A vizben felodott oxigén meghatározása”, un método de determinación de oxígeno disuelto en agua, todavía en uso (6, 53-55), y que publica en alemán en *Berichte* (56). En la Figura 5 se muestra la primera página del trabajo. El método se conoce como determinación iodométrica de Winkler. Utiliza como reactivo cloruro de manganeso en medio alcalino, en lugar del sulfato de hierro(II), recomendado por Mohr. Elimina la acción oxidante del aire y lleva a cabo el resto de las operaciones en recipiente cerrado. Sus resultados no concordaban con los de Bunsen, que determinaba la capacidad del agua de absorber el aire mediante un método manométrico. Winkler estaba tan seguro de su método, que repitió las experiencias de Bunsen, encontrando de esta manera que dichos valores no eran exactos.

El método se resume en esencia en cuatro reacciones químicas. En primer lugar, se añade una sal de manganeso a la muestra objeto de estudio en disolución de ioduro alcalina, precipitando la sal como hidróxido conforme a la reacción

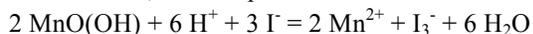


El precipitado se oxida rápidamente por el oxígeno disuelto en la muestra a un hidróxido de manganeso de estado de oxidación más elevado

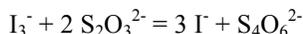


Existe cierto grado de incertidumbre acerca del estado de oxidación real del manganeso en esta reacción. Esto es irrelevante, sin embargo, dado que el manganeso es simplemente un portador de electrones entre el oxígeno y el yodo en el proceso global. La reacción que debe llevarse a cabo a pH mayor de 9, requiere tan solo de unos segundos para completarse (57).

Tras la acidificación de la muestra, el precipitado de hidróxido se redisuelve, liberándose el manganeso en estado de oxidación superior, que oxida el ioduro a yodo, y en exceso de ioduro, se tiene para la reacción neta



Este paso es particularmente crítico en el método de Winkler debido a la potencial pérdida de yodo por evaporación. El yodo formado (ión triioduro) se valora a continuación con disolución patrón de tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador



Al principio, Winkler utilizaba muestras de 1000 mL en las experiencias. Tras modificar y mejorar la técnica original redujo el volumen de muestra a 100 mL. Un

importante requerimiento para lograr resultados correctos es usar siempre material de vidrio de ajuste (esmerilado) con tapones de vidrio, para evitar que se formen burbujas de aire durante la determinación, tapando las muestras antes de que se forme el MnO(OH) .

Conviene tener en cuenta (58) una serie de consideraciones:

1. La concentración de ioduro debe ser elevada para asegurar la conversión rápida y completa del yodo en ión triioduro, no volátil (un exceso siete veces superior al menos).

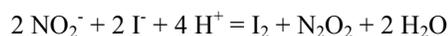
2. El pH óptimo para la reacción (de liberación del yodo) se sitúa entre 2,0 y 2,6. Si el sistema es más ácido, existe la posibilidad de que se oxide al aire parte del exceso de ioduro a yodo

3. Los reactivos deben ser lo suficientemente puros como para prevenir el consumo de yodo por reacciones laterales, y deben estar exentos de oxígeno molecular.

4. La transferencia de materiales debe mantenerse en un mínimo.

Desde su irrupción, hace unos 130 años, el método de Winkler se ha convertido en un procedimiento estándar para la determinación del oxígeno molecular disuelto en agua. El método es sensible, cuantitativo y relativamente simple, lo que explica su enorme popularidad a lo largo de los años. Sin embargo el método no está exento de problemas (59-61), y entre sus inconvenientes se encuentra la necesidad de disponer de muestras relativamente grandes, el hecho de que el procedimiento es lento, y no puede utilizarse para monitorizar el oxígeno disuelto de forma continua. Varias especies disueltas interfieren con las reacciones expuestas, entre ellas, Fe(II), Fe(III), sulfito, tiosulfato, politionato, cloro, hipoclorito y compuestos orgánicos diversos.

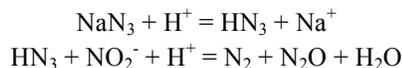
El nitrito de las muestras de agua causa interferencia (62) al oxidar el ioduro



El N_2O_2 es oxidado durante la valoración por el oxígeno que contiene la muestra



Como resultado, se obtienen resultados erróneos elevados, y no es posible la determinación del punto final. En la modificación con azida, se añade NaN_3 con el reactivo alcalino, destruyéndose el nitrito si se encuentra presente



526. Ludwig Wilhelm Winkler: Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.

(Vorgelegt in der k. ung. Akademie der Wissenschaften durch Herrn Prof. C. v. Than, am 16. April 1888.)

[Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. Sell.]

Die zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes angewandten Methoden, als Bunsen's¹⁾ gasometrisches Verfahren oder die Schützenberger'sche Titirung²⁾ mit Natriumhydrosulfit, sind ihrer schwierigen Ausführbarkeit wegen für die Praxis nicht gut geeignet.

Das von Mohr empfohlene Verfahren³⁾ mit Ferrosulfat ist wohl einfach, allein nach vergleichenden Untersuchungen verschiedener Forscher⁴⁾⁵⁾⁶⁾ nicht genügend präcis.

In Anbetracht dieser Umstände machte mich Hr. Prof. v. Than darauf aufmerksam, dass es werthvoll wäre, eine Methode ausfindig zu machen, mit deren Hülfe sich im Wasser gelöster Sauerstoff rasch und pünktlich bestimmen liesse. Mit seiner Unterstützung arbeitete ich zu genanntem Zwecke die unten beschriebene Methode aus, die wesentlich im Folgenden besteht:

Man oxydirt durch den in einer gewogenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganhydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd. Hernach setzt man zur Flüssigkeit Jodkalium und Salzsäure, wobei sich eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses titirt man mit Natriumthio-sulfat-Lösung, woraus sich die Sauerstoffmenge genau berechnen lässt.

Zur Ausführung wendet man eine ungefähr zweimal normale Manganochlorid-Lösung an (in 100 cem 40 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Man achte darauf, dass das Manganochlorid nicht mit Eisen verunreinigt sei. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung scheidet es höchstens Spuren von Jod aus.

¹⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl., S. 18. Zur Auskochung der im Wasser gelösten Gase construirten auch Reichardt, Jacobsen und Behrens Apparate. Zeitschr. f. analyt. Chem. XI, S. 271 und Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XIX, S. 409.

Compt. rend. 75, 879. Bull. Soc. chim. Par. XIX, 152 und XX, 145.

²⁾ Mohr-Classen, Titirmethode VI. Aufl., S. 255.

⁴⁾ König und Mutschler, diese Berichte X, 2017.

⁵⁾ Tiemann und Preusse, diese Berichte XII, 1768.

⁶⁾ König und Krauch, Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 259—282.

Figura 5. Primera página del trabajo publicado por Lajos Winkler sobre la determinación de oxígeno en agua (L.J. Winkler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1888, 21(2), 2843-2854).

La importancia del oxígeno para la vida acuática se conoce desde hace mucho tiempo (63). Una desventaja del método es que la valoración final hay que hacerla en el laboratorio, dado el equipo necesario para llevarla a cabo. En consecuencia, en el trabajo de campo, las muestras conteniendo el $MnO(OH)$ tienen que transportarse tan

rápido como sea posible al laboratorio en vasijas cerradas, sin llegar a tardar nunca más de tres horas, para concluir el trabajo (63).

Winkler es famoso también por introducción el uso de la disolución de ácido bórico en el atrape del amonio desprendido en la etapa de destilación del método de

Kjeldahl (64-65), previo a la posterior valoración del borito amónico formado con una disolución patrón de ácido clorhídrico.

Elemér Schulek (1893-1964) fue asistente de Winkler a partir de 1918, y en 1926 becado por la Fundación Rockefeller (6) hace un viaje de estudios por EEUU y algunos países europeos investigando sus industrias farmacéuticas. Llega a la jefatura de la División Química del Instituto Nacional de Salud en 1927, y "Professor" de Química Inorgánica y Analítica en la Universidad de Budapest en 1944. Contribuye a crear sólidas bases para el análisis actualizado de los fármacos.

7. LA QUÍMICA ANALÍTICA DE LOS HALÓGENOS UNA CIENCIA HÚNGARA: EL ÍNDICE DE IODO

La determinación del número de yodo de los ácidos grasos insaturados es similar en muchos aspectos (66-67) a los métodos de bromación. El primer método propuesto fue ideado por Hübl (68-70), y suponía el tratamiento de la muestra disuelta en cloroformo con yodo en presencia de cloruro de mercurio como catalizador, valorándose el exceso de yodo con tiosulfato de sodio. Aunque la velocidad de adición de yodo es mucho más lenta que la de bromo, salvo uno o dos casos aislados, es el reactivo más ampliamente utilizado para llevar a cabo la determinación de la instauración. Los resultados se expresan generalmente como los índices de yodo.

A Winkler se debe el método más general para la determinación del índice de yodo-bromo (4). Debe notarse que la determinación de los índices de bromo fue abordada antes de que el yodo fuera usado para la determinación, pero debido a la aparición de reacciones de sustitución laterales, era muy difícil la obtención de resultados reproducibles. Las condiciones experimentales no fueron cuidadosamente examinadas por lo que se consideró que el método no era muy satisfactorio. El primer método propuesto de determinación para el índice de bromo era gravimétrico. Knop (71-73) propone un método volumétrico, en el que añade una disolución de bromato de potasio patrón a las grasas fundidas, junto con el bromuro de hidrógeno, valorando el exceso de bromo por retroceso con tiosulfato de sodio hasta decoloración de la disolución. Define el índice de bromo como la cantidad de bromato de potasio en cg consumido por 1 g de grasa.

Debido a las determinaciones de ioduro y bromuro, la química analítica de los halógenos ha sido considerada (6) una rama distintiva de la ciencia húngara. Winkler oxida con cloro el ioduro a iodato, eliminándose por ebullición el exceso de cloro, midiéndose la cantidad de iodato (seis veces superior a la de ioduro) por iodometría. El método propuesto es por consiguiente un método de amplificación (74-77). Este principio se utiliza (50) en análisis orgánico, en los métodos microiodométricos de determinación de grupos funcionales metoxilo y etoxilo, midiendo la cantidad de CH_3I o $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.

8. COMENTARIOS FINALES

A pesar de situarse en la periferia, las conexiones con

Viena, consecuencia de la pertenencia de Hungría al imperio austro-húngaro y las relaciones internacionales fruto de la movilidad individual y de la importante tarea llevada a cabo reflejada en publicaciones prestigiosas y en la creación de Centros de Investigación evocan una Escuela científica emergente (6, 78), de excelencia, que encuentra eco a nivel internacional. Than se forma con dos de los científicos más destacados de su época, Bunsen y Wurtz y de regreso a Budapest se convierte en un impulsor de la química científica y de la educación farmacéutica en Hungría, objetivos que comparte su discípulo Winkler (4-5). Than propone el bi-iodato potásico para la estandarización de tiosulfato de sodio, problema complejo en aquella época, dada la dificultad que se tenía para obtener yodo de una elevada pureza. Winkler, farmacéutico, desarrolla un método iodométrico para la determinación del oxígeno disuelto en aguas, de uso (63) hoy día. El uso del dicromato de potasio por Zulkovsky (4-5, 36) despeja el camino para las aplicaciones analíticas de las oxidaciones con dicromato en iodometría. Las determinaciones de ioduro, bromuro, índice de yodo y otras, la química analítica de los halógenos es susceptible de considerarse como una rama distintiva de la ciencia húngara. El viaje de estudios de Schulek, discípulo de Winkler, becado por la Fundación Rockefeller abre las puertas al desarrollo del análisis y de la industria farmacéutica en Hungría.

9. REFERENCIAS

1. Sáez Plaza P. De los Alcalis del Comercio a los Métodos Iodométricos: Contribuciones Farmacéuticas al Desarrollo del Análisis Volumétrico, Tesis Doctoral, Departamento de Química Analítica, Universidad de Sevilla,
2. Szabadváry F. Reflections on the history of analytical chemistry in Hungary. Ion-Selective Electrodes 1989; 671-675.
3. Szabadváry F. Geschichte der analytischen Chemie in Ungarn. Talanta 1963; 10 (3): 433-438.
4. Szabadváry F. History of Analytical Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1966; pp. 182-184, 249, 252-255; History of Analytical Chemistry; Gordon and Breach: Yverdon, Switzerland, 1992.
5. Svehla G. (Ed.) Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Vol X, Elsevier: Amsterdam, 1980; pp. 159-160, 191-193.
6. Simon AL. Made in Hungary: Hungarian contributions to universal culture, Corel Ventura Publishers: Safety Harbor, FL, 1998; p. 222.
7. Szabadváry F. Than, Károly, Budapest, 1971.
8. Szabadváry F. Than, Károly. En Dictionary of Scientific Biography, Vol. 13, Charles Scribner's Sons: New York, 1976; pp. 298-299.
9. Kauffman GB. Karoly Than (1834-1908), founder of modern Hungarian chemistry. J Chem Educ 1989; 66 (3): 213-216.
10. Carl von Than;
https://en.wikipedia.org/wiki/Carl_von_Than

11. Glässer E. Károly Than, the founding father of the Hungarian scientific chemistry and pharmacist education, 41st International Congress for the History of Pharmacy, Paris 10-14 of September 2013; <http://www.shp-asso.org/medias/docs/1-L.077>
12. Beck MT, Kauffman GB. COS and C₃S₂: the discovery and chemistry of two important inorganic sulfur compounds. *Polyhedron* 1985; 4 (5): 775-781.
13. Palló, G. Roles and Goals of Chemical Textbooks in the Periferia. En Lundgren, A.; Bensaude-Vincent, B. (Eds.) *Communicating Chemistry Textbooks and Their Audiences 1789-1939*, Watson Publishing International: Canton, MA, 2000; pp. 367-396.
14. Nadasi Andras, Muzeális taneszközök a vegytan szemléltetéséhez és tanulásához II; www.tanszertar.hu/eken/2007-02/na-0702.htm
15. Than K. Magyar Gyógyszerkönyv (Pharmacopoea Hungarica), Budapest 1871.
16. Than K. Független a magyar gyógyszerkönyvhöz. Additamentum ad pharmacopoeam hungaricam, Budapest, 1883.
17. Than K. A volumetrikus normáloldatok készítéséről. [I.]. *Mathematikai és Természettudományi Értesítő* (1887 október-1888. június) 1887-1888; 6: 117-124.
18. Than, K. A volumetrikus normáloldatok készítéséről. (Második értekezés). *Mathematikai és Természettudományi Értesítő* (1888/89) 1888-1889; 7: 123-130.
19. Than K. Über die Bereitung der volumetrischen Normallösungen. *Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn* (Juni 1887-Juni 1888) 1889; 6: 127-135.
20. Than K. Über die Darstellung der volumetrischen Normallösungen. *Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn* (Juni 1888- October 1889) 1890; 7: 295-303.
21. Szökefalvi-Nagy Z, Szabadvary F. Ein Vorschlag zur Darstellung der Analyseergebnisse in Ionenform schon von der Ausarbeitung der Ionentheorie. *Talanta* 1966; 13 (3): 503-506.
22. Ostwald W. *Die Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, Zweite vermehrte Auflage, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1897.
23. Than K. *A kísérleti chemia elemei*, vols 1-3, Budapest, 1897, 1898, 1906.
24. Szabadvary F. Szökefalvi-Nagy, Z. *A kemia története Magyarországon* (The History of Chemistry in Hungary), Akadémiai Kiadó: Budapest, 1972.
25. Ostwald W. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, In Zwei bänden, Verlag von Wilhelm Engelmann: Leipzig, 1887.
26. Than K. *A qualitativ kémiai analysis elemei* (Elementos de análisis químico cualitativo), Budapest, 1895.
27. Than K. *Feladatok a kémiai gyakorlatokhoz kezdők részére* (Ejercicios de prácticas químicas para principiantes), Budapest, 1898.
28. Miháli B, István G, Sándor P, Ágnes BS. Than Károly (1834-1908) kémikus, gyógyszervegyész, egyetemi tanár, akadémikus é letmű-bibliográfiája, Scientific Publications of the Hungarian Scientific History Institute 8, Budapest, 2014; <http://real.mtak.hu/id/eprint/14466>
29. Than K. *Térfogatos elemzési jegyzetek*. A Királyi Magyar Természettudományi Társulat Közlönye 1860; 1: 67-75.
30. Riegler E. Zur Titerstellung der Thiosulfatlösung mittelst Jodsäure. *Z Anal Chem* 1896; 35: 308.
31. Gröger M. Jodometrische Bestimmung der Alkalien und Säuren. *Z Angew Chem* 1890; 353-356.
32. Laitinen HA, Ewing GW. *A History of Analytical Chemistry*, Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society: Washington DC, 1977.
33. Szabadvary F, Chalmers RA. Mohr, Carl Friedrich and analytical chemistry in Germany. *Talanta* 1979; 26 (8): 609-617.
34. Kjeldahl J. Nogle Bemaerkninger om den jodometriske Syretitrering. *Medd. Lab. Carlsberg* 1888; 2 (5): 323-329; Quelques Remarques sur le Dosage Iodometrique des Acides (resumen en francés: Résumé du CR Trav. Lab. Carlsberg; sección paginada separadamente); 2 (5): 193-196.
35. Sáez-Plaza P, Michalowski T, Navas MJ, Asuero AG, Wybraniec S. An overview of the Kjeldahl method of nitrogen determination. Part I. Early history, chemistry of the procedure, and titrimetric finish. *Crit Rev Anal Chem* 2013; 43 (4): 178-223.
36. Zulkowsky K. Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure. *J Prakt Chem* 1868; 103 (1): 351-363.
37. Reischauer CA. Ueber die Relation zwischen Zucker, Dextrin und Alkohol in Biere. *Dinglers Polytech J* 1862; 451-462.
38. Rao GC. Potassium dichromate as an oxidimetric reagent. *Talanta* 1966; 13: 1473-1495.
39. Janos H. A pesti tudományegyetem néhány kiváló gyógyszerész- tanítványa és-professzora. *Comm Hist Artis Med* 1971; 57-59: 303-310.
40. Szabadvary F, Vamos E. Lectures in chemistry at the medical faculty of the University of Nagyszombat (en Húngaro). *Or Vostort Kozl* 1994; 40 (3-4): 45-54.
41. Majoros K, Mazak K. The role of pharmacists, Members of the Hungarian Academy of Sciences, in the History of Chemistry [Akadémikus gyógyszerészeink szevepe a Kémia fejlődéstörténetében]. *Acta Pharm Hungarica* 2010; 80: 81-92.
42. Vamos E. Three generations of natural scientists in Hungary, 1848-1918. *The Global and the Local, The history of Science and the cultural Integration of Europe*. Proceedings of the 2nd ICESH; M. Kokowski (Ed.); Chapter 10/Symposium R-2, Achievements of Central Europe in Science, in the light of historical studies; Cracow, Poland, September 6-9, 2006; pp. 274-288.
43. Lajos H. Levél a szerkesztőséghez. Patikus professor Winkler Lajos (1836-1939). *Gyógyszerészet* 1989; 33: 102-103.

44. Bizottság S. Winkler Lajos, Gyógyszeré 1963 (marcius), 81-83.
45. Winkler Lajos irodalmi munkásságának bibliográfiája. Gyógyszeré 1963; (marcius), 85-89.
46. Bierbrauer-Wurtz I de G. Winkler, Lajos Wilhelm. In Dictionary of Scientific Biography, Vol. 14, Charles Scribner's Sons : New York, 1976; pp. 447-448.
47. Szebellédy L. Winkler Lajos dr. emlékezete, Budapest 1940; pp. 17-26.
48. László M. Winkler Lajos (Arad, 1863 máj 21-Budapest 1939 ápr 14); <http://tudosnapar.kfki.hu/w/i/winkler/winklerpant.htm>
49. Szabadváry F. Winkler Lajos, Akadémiai kiadó, Bp. 1975.
50. Schulek E. L.W. Winkler (1863-1939). Talanta 1963; 10 (5): 423-428.
51. Lajos Winkler; https://en.wikipedia.org/wiki/Lajos_Winkler
52. Winkler LW. Ausgewählte Untersuchungsverfahren Für Das Chemische Laboratorium, F. Enke: Stuttgart, 1931-1936.
53. McCromick PG. The determination of dissolved oxygen by the Winkler method. A student laboratory experiment. J Chem Educ 1972; 49 (12): 839-841.
54. A víz oxigéntartalmának meghatározása; http://www.csepegikiki.hu/feltoltesek/hirek/379/.../Winkler_Lajos.ppt
55. Avizben oldott oxygen meghatározása; <http://www.fizikashow.hu/eloadas/3/Eload/Fizmunkak/Oxigen.pps>
56. Winkler LW. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Ber Dtsch Chem Ges 1888; 21 (2): 2843-2854.
57. Jones M, Mullen MW. Some aspects of the Winkler determination of oxygen in water. Talanta 1973; 20: 327-329.
58. Lindstrom RE, Patel SN, Wilkinson PK. The determination of oxygen in aqueous solution: a review of methods. J Parenteral Drug Assoc 1980; 34: 5-13.
59. Wong GTF. Removal of nitrite interference in the Winkler determination of dissolved oxygen in sea water. Mar Chem 2012; 130-131: 28-32.
60. Wong GTF, Wu Y-C, Li K-Y. Winkler's method overestimates dissolved oxygen in seawater: hydrogen peroxide interference and its implications. Mar Chem 2010; 122: 83-90.
61. Wong GTF, Li K-Y. Winkler's method overestimates dissolved oxygen in seawater: iodate interference and its oceanographic implications. Mar Chem 2009; 115: 86-91.
62. HP Hydrology Project, Training module # WQ-11. The chemistry of dissolved oxygen measurements, New Delhi, May 1999.
63. Entz B. The dissolved oxygen determination method is 120 years old. In memoriam Lajos Winkler (1863-1939) and Rezco Maucha (1882-1964). Acta Zoologica Academia Scientiarum Hungarica 2008, 53 (suppl. 1), 7-11.
64. Winkler JW. Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des ammoniaks. Z Angew Chem 1913; 26 (31): 231-232.
65. Martin J, Fernandez Sarria L, Asuero AG. The Kjeldahl Titrimetric Finish: On the Ammonia Trapping in Boric Acid, En "Advances Techniques in Titration", V.D. Hoang (Ed.), Chap. 2, InTech, Rijeka (Croacia), 2017; pp. 23-58.
66. Sáez-Plaza P, Martin J, Asuero AG., Dichromate oxidation of ethanol and phenol bromination: a tale of two reactions. Ann Real Acad Nat Farm, en prensa.
67. Michalowski T, Asuero AG, Pnikvar-Svet M, Michalowska-Kaczmarczyk AM, Wybramic S. Some examples of back redox titrations. Chem Educ 2014; 19: 217-222.
68. Hübl A. Eine allgemein anwendbare Methode zur Untersuchung der Fette. Dinglers Polytech J 1884; 281-295.
69. Deelstra H, Burns T, Walker MJ. The adulteration of food, lessons from the past, with reference to butter, margarine and fraud. Eur Food Res Technol 2014; 239 (5): 725-774.
70. Knothe G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? J Am Oil Chemist's Soc 2002; 79 (9): 847-854.
71. Knop W. Ueber Anwendung des Broms zum Bromiren organischer Substanzen nach quantitative bestimmaren Verhältnissen, und eine maassanalytische Poüfungsmethode für Fette und flüchtige Oele. Chemisch-pharmaceutisches Central-Blatt 1854; 25: 321-332.
72. Knop W. Ueber einige bromirte flüchtige Oele und Fette. Chemisch-pharmaceutisches Central-Blatt 1854; 25: 498-501.
73. Knop W. Weitere Mittheilungen über maassanalyt-Untersuchung mittels Brom, in specieller Anwendung auf Fette und flüchtige Oele. . Chemisch-pharmaceutisches Central-Blatt 1854; 25: 403-414.
74. Belcher R. Amplification reactions. Talanta 1968; 15 (4): 357-366.
75. Belcher R. Amplification reactions. Talanta 1977; 24 (8): 533-534.
76. Belcher R, Stephen WI. Recommendations on use of the term amplification reactions. Pure Appl Chem 1982; 54 (12): 2553-2556.
77. Blaedel WJ, Boguslaski RC. Chemical amplification in analysis: a Review. Anal Chem 1978; 50 (8): 1026-1032.
78. A kémiai intézetek egyetemünkön; www.chem.elte.hu/system/.../Orban_Miklos_Than%20Károly.ppt