

COMPORTAMIENTO DEL CATION MERCÚRICO EN SOLUCIONES DE CARBONATO SÓDICO

por

S. ARRIBAS JIMENO y R. MORO GARCIA (*)

RESUME

On vérifie une étude expérimentale de la façon dont se porte le cation mercurique (dissocié ou formant des complexes divers) en solutions concentrées de carbonate de sodium.

On tient compte principalement aux procès de précipitation pour savoir quand le Hg^{2+} reste dans le précipité ou dans "l'extract sodique" d'accord avec les ions presents et aussi aux possibles reductions à degrés de valence inférieures quand il y a coexistence d'ions réducteurs.

Desde muy antiguo se emplea en análisis químico el carbonato sódico, bien como fundente al estado sólido en procesos de disgregación o bien en solución concentrada para obtener el llamado "extracto sódico o "solución preparada de aniones".

En ambos casos, se pretende utilizar las ventajas de la gran solubilidad de las sales sódicas y la insolubilidad, en medio alcalino, de los carbonatos de la mayoría de los cationes, por lo

(*) Este trabajo forma parte de la tesis doctoral de la Señorita R. Moro García, que se está efectuando en los laboratorios de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, bajo la dirección del Prof. Dr. S. Arribas.

cue, en principio, y por una simple reacción de transformación, se consigue una solubilización de residuos insolubles, a la par que una "separación" de aniones y cationes por un tratamiento conveniente con CO_3Na_2 .

Sin embargo, a pesar de lo profuso y antiguo del empleo de este reactivo, el estudio amplio de los procesos químicos que tienen lugar durante el tratamiento, no se ha hecho, hasta la fecha, con la minuciosidad y extensión debida. En la revisión bibliográfica, efectuada a este respecto, cabe señalar los trabajos de Taimini y Manohar (1) referentes a la consecución de una nueva sistemática de aniones y en la que se tiene en cuenta el paso al "extracto sódico" de algunos cationes que forman aniones, procedentes de hidróxidos anfóteros en el medio alcalino suministrado por el reactivo y también de las posibles incompatibilidades entre aniones; los de G. B. Salaria (2), que examina el comportamiento frente a una mezcla de carbonato sódico o hidróxido sódico de diferentes elementos para elaborar un esquema de análisis cualitativo de aniones y cationes y la "Marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros" (3) en los que se utiliza el carbonato sódico como reactivo de separación del grupo primero de cationes (cationes que pasan al extracto sódico).

Sin embargo, a ninguno de los trabajos citados, por no ser motivo fundamental de los mismos, se hace un estudio completo y exhaustivo del comportamiento de los distintos iones en soluciones de carbonato sódico comportamiento que, en muchos casos, es tan anómalo e insólito que está en discrepancia clara con los textos clásicos, hecho que ya tuvimos ocasión de observar en las experiencias realizadas en estos laboratorios en la consecución de la "Marcha analítica de cationes" citada (3).

En el presente trabajo, que constituye una parte de la investigación amplia realizada a este respecto, se da cuenta del proceder de un catión, el mercuríco, en solución de carbonato sódico, proceder que no es tan sencillo como indican los textos de Química Analítica Cualitativa.

(1) J. R. Taimini y Manohar Lal. Anal. Chim. Acta: 17. 367 (1957); 21 (2) 105 (1959).

(2) G. B. Salaria. Anal. Chim. Acta: 21. 313 (1959).

(3) S. Arribas: Esta revista 2. 105 (1961).

En dichos textos se lee que el catión Hg^{2+} , con el carbonato sódico origina, en frío, un precipitado pardo rojizo de carbonato básico que, por ebullición, se transforma en otro amarillo de óxido mercuríco. En efecto, esto es cierto y sólo cualitativamente cuando se tratan soluciones de nitrato o perclorato mercuríco con otras diluídas de carbonato sódico y cuando no existen aniones que formen complejos con el mercuríco (I^- , SCN^- ; CN^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Si la solución de carbonato sódico es concentrada y caliente (pH superior a 8) la precipitación es sólo parcial, pasando catión mercuríco al extracto sódico y si existe alguno de los aniones formadores de complejos citados, puede no precipitar nada o bien aparecer un precipitado gris negruzco de cloruro mercurioso, mercurio metálico, o de ambos, si coexisten otros iones que actúen de reductores en el medio alcalino del reactivo frente al sistema complejo formado.

En consecuencia, conviene realizar un estudio de lo que ocurre en cada caso, para después sacar las consecuencias oportunas.

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha ensayado el comportamiento del catión mercurio, bien al estado libre, bien formando complejos con I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; Cl^- , CN^- ; frente a los iones siguientes:

a) Cationes que por su fuerte carácter ácido pasan o pueden pasar al extracto sódico en forma de aniones: AsO_4^{3-} ; AsO_2^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} y VO_3^- (Sb^{3+} , Sn^{2+}), o formando complejo con el carbonato: UO_2^{2+} .

b) Cationes que quedan en el precipitado de carbonatos, pero que, en el medio alcalino formado por el reactivo, pueden ejercer acción reductora sobre el catión o sobre sus complejos: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} .

c) Aniones que pueden actuar de reductores sobre el Hg^{2+} o sus complejos SO_3^{2-} ; $\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$, ClO^- , NO_2^- .

Se han empleado soluciones de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, 0'1N, y de análoga concentración de las soluciones que se ensayan. En cada

caso se han mezclado 5 gotas de la solución mercúrica con igual volumen del ión a ensayar y solución 2N de CO_3Na_2 hasta alcalinidad más 4ml en exceso. El precipitado obtenido se centrifuga y lava y se investiga en el precipitado, previa disolución convenientemente, el estado de oxidación del mercurio, y en la solución, la presencia o ausencia de Hg^{2+} .

En el siguiente cuadro se expresan los resultados obtenidos.

TRATAMIENTO CON CARBONATO SODICO

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
-Soluciones de $(NO_3)_2 Hg$:						
Hg^{2+}	amarillo pardusco abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+} indicios	amarillo rojizo	Hg^{2+}	Hg^{2+} abundante
$Hg^{2+} + AsO_4^{3-}$	amarillo abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$Hg^{2+} + As^{3+}$	amarillo verdoso que pasa a gris abundante	Hg^0 Hg_2^{2+}	—	gris oscuro	Hg^0	—
$Hg^{2+} + WO_4^{2-}$	blanco escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}	blanco rojizo, escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$Hg^{2+} + MoO_4^{2-}$	blanco abundante	Hg^{2+}	—	blanco abundante	Hg^{2+}	—
$Hg^{2+} + VO_3^-$	amarillo rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$Hg^{2+} + Sb^{3+}$	blanco grisáceo abundante	Hg_2^{2+} Hg^0 (poco)	—	gris negro abundante	Hg^0	—
$Hg^{2+} + Sn^{2+}$	negro abundante	Hg^0	—	negro abundante	Hg^0	—
$Hg^{2+} + UO_2^{2+}$	amarillo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}	blanco amarillento pequeñísimo.	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$Hg^{2+} + Fe^{2+}$	verde pardusco abundante	Hg_2^{2+} Hg^{2+}	—	pardo abundante	Hg_2^{2+} Hg^{2+}	—

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Hg}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$	blanco pardusco abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	pardo negro abundante	Hg^{2+}	—
$\text{Hg}^{2+} + \text{Co}^{2+}$	rosa abundante	Hg^{2+}	—	violeta abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Hg}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$	amarillo verdoso abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+} indicios	verde pálido abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$	verde abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+} indicios	verde abundante	Hg^{2+} poco	Hg^{2+}
$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	amarillo pardusco pequeño	Hg^{2+}	Hg^{2+}	gris negro pequeño	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Hg}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	amarillo pequeñísimo	Hg^{2+} muy poco	Hg^{2+}	pardo pequeñísimo	Hg^{2+} muy poco	Hg^{2+}
$\text{Hg}^{2+} + \text{ClO}^-$	amarillo	Hg^{2+}	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{Hg}^{2+} + \text{NO}_2^-$	turbidez y copos amarillos con exceso de nitrito no precipita	Hg^{2+}	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Soluciones de Cl_2Hg	amarillo rojizo	Hg^{2+}	Hg^{2+}	turbidez amarilla	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{AsO}_4^{3-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}

Sales	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado oxidación	
Hg + As ³⁺	gris	Hg ⁰	Hg ²⁺	gris	Hg ⁰	—
Hg + WO ₄ ²⁻	—	—	Hg ²⁺	—	—	Hg ²⁺
Hg + MoO ₄ ²⁻	blanco	Hg ²⁺	—	blanco	Hg ²⁺	—
Hg + VO ₃ ⁻	—	—	Hg ²⁺	—	—	Hg ²⁺
Hg + Sb ³⁺	gris abundante	Hg ₂ ²⁺ Hg ⁰	—	negro abundante	Hg ⁰	—
Hg + Sn ²⁺	negro	Hg ⁰	—	negro	Hg ⁰	—
Hg + UO ₂ ²⁺	amarillo rojizo abundante	Hg ²⁺	Hg ²⁺	—	—	Hg ²⁺
Hg + Fe ²⁺	verde oscuro abundante	Hg ₂ ³⁺ Hg ²⁺	—	verde pardusco abundante	Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺	—
Hg + Mn ²⁺	blanco pardusco	Hg ²⁺	Hg ²⁺	pardc	Hg ²⁺	—
Hg + Co ²⁺	verdè azulado abundante	Hg ²⁺	Hg ²⁺	violeta	Hg ²⁺ poco	Hg ²⁺

Iones	Enfrío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+}$	verde pálido abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+} indicios	verde abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Cr}^{2+}$	verde abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	verde abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{SO}_3^{2-}$	pardo rojizo	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	Hg^{2+}	rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{ClO}^-$	rojizo abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{NO}_2^-$	pardo rojizo abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
-Soluciones de I_4Hg^{2-}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{AsO}_4^{3-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{As}^{3+}$	—	—	Hg^{2+}	gris	Hg^0	—
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{WO}_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}

iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución.
	Color y Abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
VO_3^-	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Sb^{3+}	Amarillo abundante	—	Hg^{2+}	gris	Hg^0	—
Sn^{2+}	negro	Hg^0	—	negro	Hg^0	—
UO_2^{2+}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Fe^{2+}	verde oscuro	—	Hg^{2+}	pardo	—	Hg^{2+}
Mn^{2+}	blanco sucio	—	Hg^{2+}	pardo	—	Hg^{2+}
$\text{Hg}^{2+} + \text{ClO}^-$	azul abundante	—	Hg^{2+}	verde que pasa a pardo casi negro	—	Hg^{2+}
Ni^{2+}	verde pálido abundante	—	Hg^{2+}	verde pálido abundante	—	Hg^{2+}
Cr^{3+}	verde abundante	—	Hg^{2+}	verde abundante	—	Hg^{2+}
SO_3^{2-}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}

Iones	Enfrio			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+}$	verde pálido abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+} indicios	verde abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Cr}^{2+}$	verde abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	verde abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{SO}_3^{2-}$	pardo rojizo	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	Hg^{2+}	rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{ClO}^-$	rojizo abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{NO}_2^-$	pardo rojizo abundante	Hg^{2+}	Hg^{2+}	amarillo rojizo escaso	Hg^{2+}	Hg^{2+}
B.—Soluciones de I_4Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{I}_4\text{Hg}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{I}_4\text{Hg}^{2+} + \text{As}^{3+}$	—	—	Hg^{2+}	gris	Hg^0	—
$\text{I}_4\text{Hg}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$\text{I}_4\text{Hg}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}

iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y Abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
+ VO ₃ ⁻	—	—	Hg ²⁺	—	—	Hg ²⁺
+ Sb ³⁺	Amarillo abundante	—	Hg ²⁺	gris	Hg ⁰	—
+ Sn ²⁺	negro	Hg ⁰	—	negro	Hg ⁰	—
+ UO ₂ ²⁺	—	—	Hg ²⁺	—	—	Hg ²⁺
+ Fe ²⁺	verde oscuro	—	Hg ²⁺	pardo	—	Hg ²⁺
+ Mn ²⁺	blanco sucio	—	Hg ²⁺	pardo	—	Hg ²⁺
Hg ²⁺ + ClO ⁻	azul abundante	—	Hg ²⁺	verde que pasa a pardo casi negro	—	Hg ²⁺
+ Ni ²⁺	verde pálido abundante	—	Hg ²⁺	verde pálido abundante	—	Hg ²⁺
+ Cr ³⁺	verde abundante	—	Hg ²⁺	verde abundante	—	Hg ²⁺
+ SO ₃ ²⁻	—	—	Hg ²⁺	—	—	Hg ²⁺
+ Fe (CN) ₆ ⁴⁻	—	—	Hg ²⁺	—	—	Hg ²⁺

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$I_4Hg^{2-} + ClO^-$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$I_4Hg^{2-} + NO_2^-$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
D.—Soluciones de $(SCN)_4Hg^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$(SCN)_4Hg^{2-} + AsO_4^{3-}$	—	—	Hg^{2+}	amarillo y verdoso pequeño.	Hg^{2+} indicios	Hg^{2+}
$(SCN)_4Mg^{2-} + As^{3+}$	—	—	Hg^{2+}	gris	Hg^0	—
$(SCN)_4Hg^{2-} + WO_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$(SCN)_4Hg^{2-} + MoO_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
$(SCN)_4Hg^{2-} + VO_3^-$	—	—	Hg^{2+}	gris	Hg^0	Hg^{2+}
$(SCN)_4Hg^{2-} + Sb^{3+}$	gris negro	Hg^0	—	gris negro	Hg^0	—
$(SCN)_4Hg^{2-} + Sn^{2+}$	gris negro	Hg^0	—	gris negro	Hg^0	—
$(SCN)_4Hg^{2-} + UO_2^{2+}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}

iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
Hg^{2+} Fe^{2+}	+ verde oscuro abundante	Hg_2^{2+} Hg^{2+}	Hg^{2+} indicios	pardo	Hg_2^{2+} Hg^{2+}	Hg^{2+} indicios
Hg^{2+} Mn^{2+}	+ blanco sucio	Hg^{2+}	Hg^{2+}	pardo negro	Hg^{2+}	—
Hg^{2+} CO_3^{2-}	+ azul	—	Hg^{2+}	violeta oscuro	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} Ni^{2+}	+ verde pálido	—	Hg^{2+}	verde pálido	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} Cr^{3+}	+ verde abundante	—	Hg^{2+}	verde abundante	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} SO_3^{2-}	+ —	—	Hg^{2+}	gris pequeño	Hg^{2+}	Hg^{2+}
Hg^{2+} $(\text{CN})_6^{4-}$	+ —	—	Hg^{2+}	rojizo pequeñísimo	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} ClO^-	+ —	—	Hg^{2+}	amarillo	Hg^{2+}	Hg^{2+}
Hg^{2+} NO_2^-	+ —	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
soluciones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Hg^{2+}	+ —	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} AsO_4^{3-}	+ —	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + As^{3+}$	—	—	Hg^{2+}	gris	Hg^0	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + WO_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + MoO_4^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + VO_3^-$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Sb^{3+}$	blanco grisáceo	Hg^0	Hg^{2+}	negro	Hg^0	—
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Sn^{2+}$	negro	Hg^0	—	negro grisáceo	Hg^0	—
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + UO_2^{2+}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Fe^{2+}$	verde oscuro	—	Hg^{2+}	pardo negrusco	—	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Mn^{2+}$	pardo abundante	—	Hg^{2+}	pardo abundante	—	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Co^{2+}$	azul abundante	—	Hg^{2+}	azul que pasa a pardo negrusco	—	Hg^0
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Ni^{2+}$	verde pálido abundante	—	Hg^{2+}	verde pálido abundante	—	Hg^0

iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
Hg^{2+} + Cr^{3+}	verde abundante	—	Hg^{2+}	verde abundante	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} + SO_3^{2-}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} + $(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} + ClO^-	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2+} + NO_2^-	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
soluciones de $(\text{CN})_4 \text{Hg}^{2-}$	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2-} + AsO_4^{3-}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2-} + As^{3+}	—	—	Hg^{2+}	gris muy pequeño	Hg^0	Hg^{2+}
Hg^{2-} + WO_4^{2-}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2-} + MoO_4^{2-}	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2-} + VO_3^-	—	—	Hg^{2+}	—	—	Hg^{2+}
Hg^{2-} + Sb^{3+}	blanco	—	Hg^{2+}	blanco	—	Hg^{2+}

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$(CN)_4 Hg^{2-}$ Sn^{2+}	+	negro	Hg^0	—	negro	Hg^0
$(CN)_4 Hg^{2-}$ UO_2^{2+}	+	amarillo	—	Hg^{2+}	—	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ Fe^{2+}	+	pardo rojizo	—	Hg^{2+}	pardo rojizo	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ Mn^{2+}	+	blanco amarillento	—	Hg^{2+}	pardo	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ Co^{2+}	+	—	—	Hg^{2+}	—	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ Ni^{2+}	+	—	—	Hg^{2+}	—	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ Cr^{3+}	+	verde	—	Hg^{2+}	verde	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ SO_3^{2-}	+	—	—	Hg^{2+}	—	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Fe (CN)_6^{4-}$	+	—	—	Hg^{2+}	—	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ ClO^-	+	—	—	Hg^{2+}	—	Hg^{2+}
$(CN)_4 Hg^{2-}$ NO_2^-	+	—	—	Hg^{2+}	—	Hg^{2+}

RESUMEN

Vamos a considerar dos casos:

1.º Precipitación de sales mercúricas con carbonato sódico sin procesos de reducción.

2.º Reducción de sales mercúricas en medio alcalino producido por el carbonato sódico.

PRIMERO

a) La precipitación de un carbonato básico de mercurio, o de un óxido, según sea en caliente o en frío, rara vez es cuantitativa. Una precipitación **prácticamente total** se logra sólo con sales mercúricas ionizadas (nitrato o perclorato) en frío y a pH no superior a 8. En los demás casos la precipitación sólo es parcial, pasando Hg^{2+} al extracto sódico, e incluso no hay precipitación cuando el catión forma complejo con I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- o un exceso de Cl^- .

Existen, además, aniones y cationes que favorecen la precipitación o la disolución conforme se dice en los epígrafes siguientes.

b) **Favorecen la precipitación** con carbonato sódico aquellos cationes que forman hidróxidos o carbonatos básicos coposos o gelatinosos con gran poder de adsorción. Tal ocurre, entre los ensayados, con los cationes Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+} . En presencia de sales manganosas, la precipitación del Hg^{2+} , es total, en caliente, con soluciones de nitrato o cloruro mercúrico y también con las del complejo $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$. Las sales de cobalto también presentan una gran absorción, reteniendo totalmente en frío el catión Hg^{2+} .

El anión molibdato forma sales mercúricas, más o menos básicas, muy insolubles, con el Hg^{2+} , por lo que la precipitación de este catión con carbonato sódico en presencia de molibdatos es total con solución de nitrato y aún con las de Cl_2Hg . Este hecho contrasta con el comportamiento de los wolframatos y vanadatos, que inducen la disolución.

c) **Favorecen la disolución:** Los aniones procedentes de catión muy ácidos (As^{3+} , W^{6+} , V^{5+}) con excepción del Mo^{6+} , favorecen la disolución de las sales mercúricas, posiblemente por un proceso de inducción. Incluso puede no haber precipitación alguna, como ocurre con las disoluciones de Cl_2Hg en presencia de arseniatos, wolframatos y vanadatos en caliente.

El catión uranilo presenta también este fenómeno de una manera acusada y en su presencia las disoluciones de nitrato mercúrico apenas precipitan con carbonato sódico, y las de Cl_2Hg no lo hacen en absoluto en caliente.

El anión ferrocianuro favorece también la disolución en los extratos sódicos e incluso puede impedir totalmente la precipitación.

Los aniones hipocloritos y nitrito inhiben fuertemente la precipitación si se encuentran en exceso y la operación se hace en caliente, posiblemente por la formación de complejos.

SEGUNDO

En medio alcalino se acrecienta, como es sabido, el poder reductor de aquellos sistemas en los que interviene el cambio protónico. En consecuencia, As^{3+} , Sb^{3+} , y Sn^{2+} son más reductores en medio alcalino que en ácido debido a la formación de los correspondientes arsenitos, antimonitos y estannitos. De este hecho, tan conocido, se han hecho muchas aplicaciones analíticas cuali y cuantitativas. Sin embargo, el poder reductor de los sistemas depende mucho de la alcalinidad y generalmente aumento al aumentar ésta. Sería conveniente saber que ocurre al pH de 12,4 que es el que nos ha dado una solución concentrada y caliente de carbonato sódico y en el que la formación de estannitos y antimonitos, por ejemplo, es solo incipiente.

Los ensayos efectuados y que constan en los cuadros precedentes nos dan los siguientes hechos:

a) **Reducción total a mercurio metálico:** Se verifica por el catión Sn^{2+} en frío y en todos los casos, cualesquiera que sea el estado de la sal mercuríca. El Sb^{3+} a ebullición también consigue esta reducción total a Hg^0 , excepto en el complejo cianurado con el que no hay reducción alguna.

El As^{3+} reduce a Hg^0 en caliente, a todos los compuestos de mercurio ensayados excepto en los complejos con tiosulfato y con cianuro en los que la reducción solo es parcial.

b) **Reducción total a mezclas de mercurio metálico y sal mercuriosa:** El As^{3+} en frío (diferencia en caliente) reduce solo las soluciones de nitrato mercurioso a la mezcla citada; pero no ejerce acción sobre los demás compuestos ensayados, excepto si se calienta, como se ha indicado en a), o bien esta reducción es sólo parcial, como se indica en c).

El Sb^{3+} , en frío, reduce las soluciones de nitrato y de cloruro mercuríco (diferencia de lo que ocurre a ebullición) y no actúa sobre los complejos mercurícos.

c) **Reducción parcial a mercurio metálico, sal mercuriosa o mezclas de ambos:** El Fe^{2+} reduce ya en frío, a las soluciones de nitrato, cloruro y complejo con tiocionato, a sal mercuriosa.

El anión sulfito a ebullición, reduce parcialmente a mercurio metálico al nitrato y al mercuritiocianato.

El As^{3+} , en frío, reduce parcialmente al Cl_2Hg a mercurio metálico (en caliente la reducción es total), y a ebullición, también parcialmente a los complejos con tiosulfato y cianuro.

El V^{3+} , a ebullición, reduce parcialmente a Hg^0 solo al mercuritiocianato y no actúa sobre las demás sales ensayadas.

El Sb^{3+} , en frío, reduce parcialmente al $(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \text{Hg}^{2-}$ a mercurio metálico.

Oviedo, Octubre 1962