



Nuevas aplicaciones volumétricas del ion mercurioso

- I. *Las sales mercuriosas como reactivos reductimétricos en medio alcalino. (Dismutación y exaltación del poder reductor del Hg_2^{2+}).*
- II. *Volumetrías de precipitación de las sales mercuriosas, como $(SCN)_2Hg_2$, utilizando indicadores de adsorción y de oxiadsorción. (Estabilización del Hg_2^{2+}).*

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

POR

SIRO ARRIBAS JIMENO

MADRID 1953

SUMARIO

	Páginas
Introducción	3
Dismutación del ión mercurioso	5
<i>PARTE PRIMERA: «Las sales mercuriosas como reactivos reductimétricos en medio alcalino»</i>	8
Exaltación del poder reductor del ión Hg_2^{2+}	9
Ensayos preliminares para la utilización del ión mercurioso en medio alcalino	11
Interpretación de los resultados. Fundamentos teóricos	13
Valoración del ión ferricianuro	20
Influencia del pH	24
Id. de la concentración en IK	26
Id. de la concentración en $Fe(CN)_6^{3-}$	27
Id. del tiempo de operación	28
Id. de la temperatura	30
Id. de la acidez del reactivo	32
Id. de los distintos aniones	35
Ensayo de indicadores	39
Valoraciones por retroceso	45
Valoración de sales crómicas	45
Id. de arsenitos	50
Id. de peróxido de hidrógeno	54
Id. de hidracina	57
<i>PARTE SEGUNDA: Nuevas volumetrías de precipitación de las sales mercuriosas, como $(SCN)_2Hg_2$, utilizando indicadores de adsorción y de oxidación</i>	60

Estabilización del $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$	62
Poder adsorbente del $(\text{SCN})_2\text{Hg}$	65
Acción del azul de bromofenol, alizarina S y rojo Congo como indicadores de adsorción en la precipitación de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$	65
Id. de los sistemas de oxiadsorción Fe^{3+} / bencidina, Fe^{2+} / o—dianisidina.....	67
Id. de los sistemas formados substituyendo en los anteriores el Fe^{3+} por los iones Cu^{2+} y VO_4^{3-}	74
Id. del p—tetrametildiam nodifenilmetano.....	79
Tabla resumen de la acción de los indicadores ensayados.....	81
<i>Valoración de sales mercuriosas: Influencia de la acidez y de la dilución..</i>	82
<i>Valoración de mercuritiocianatos: Influencia de la acidez y de la dilución..</i>	85
Valoración de sales de cinc.....	88
Conclusiones.....	91
Bibliografía.....	93
Fe de erratas.....	99



La presente Memoria ha sido efectuada bajo la dirección del Ilustre Profesor Dr. D. Fernando Burriel Martí, Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Madrid y miembro del C. S. de I. C., a quien agradecemos profundamente su valiosa ayuda y continuas sugerencias y enseñanzas.

Asimismo, deseamos hacer constar nuestro agradecimiento al Dr. D. Felipe Lucena Conde, actualmente Catedrático de la Universidad de Salamanca, por su amabilidad al poner a nuestra disposición su Laboratorio de Profesor Adjunto de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, de Madrid y por su aliento y estímulo para la consecución de esta Memoria.

INTRODUCCION *

En la moderna investigación dentro del campo de la Química Analítica actual se aplican conceptos y se utilizan fenómenos que apenas si merecían consideración en la Química Analítica clásica. Dejando a un lado los nuevos métodos instrumentales, basados en conceptos fisicoquímicos, y cuyo perfeccionamiento ha contribuído tan eficazmente a la evolución del Análisis Químico, y limitándonos exclusivamente a lo que ha venido considerándose como puramente analítico, nos encontramos que, desde hace unas décadas, una abundante investigación traducida en copiosa bibliografía ahonda en conceptos tales como enmascaramiento u ocultación de iones, exaltación de la aptitud reaccional de los mismos, reacciones catalíticas e inducidas, dismutación y estabilización de valencias, etc., conceptos que, incorporados a una eficaz investigación, han logrado la consecución de nuevos métodos analíticos o el perfeccionamiento de los ya establecidos, a la par que han dado

* Extractos de este trabajo han sido publicados, o se encuentran en prensa, en *Analítica Química Acta* y en *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*.

la explicación a fenómenos empíricos de los que se tenía un conocimiento puramente experimental.

Cuando Feigl en 1935 publicó en Leipzig su obra «Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen» (1) puso los cimientos a una empresa verdaderamente revolucionaria en la investigación analítica. Los conceptos por él generalizados contribuyeron eficazmente a variar el rumbo de los procesos clásicos, orientándolos hacia una evolución que culminó en la tarea de liberar a la Química Analítica de su servidumbre como auxiliar de la Química general, transformándola en disciplina auténticamente independiente. El mismo autor, en la más importante y reciente de sus obras, publicada hace unos tres años (2) dedica un buen espacio a considerar la importancia que en el desarrollo de la Química Analítica actual han tenido los fenómenos divulgados en su primer texto.

Paralelamente a Feigl en el campo cualitativo y del análisis general, contribuyó Kolthoff al progreso del Análisis Químico en su aspecto cuantitativo. Su obra clásica «Die Massanalyse» (3) ha constituido la base de la moderna Química Analítica Cuantitativa.

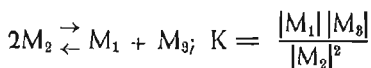
Más recientemente, Charlot, (4) (aborda el estudio de los fenómenos analíticos principalmente desde el punto de vista electroquímico, y marca un nuevo hito en la empresa de dar carácter científico a una disciplina considerada antaño como excesivamente descriptiva en su aspecto teórico o puramente rutinaria en su parte práctica. En su última obra, Charlot, en colaboración con Ganguin (5), amplía los conceptos vertidos en la primera y hace un estudio de la química física de las reacciones analíticas, expuesto bajo un aspecto nuevo, esencialmente formativo y muy diferente de los textos clásicos.

Dentro de los fenómenos cuyo estudio ha sido abordado por la moderna investigación en Análisis Químico, de acuerdo con las pautas dadas por los autores anteriormente citados, particularmente por Charlot, uno de los más sugestivos, es, sin duda, el de la «dismutación», o su inverso la «estabilización de valencias». Aunque no nos agrade el neologismo por poco expresivo, el hecho de

haber sido adoptado por los autores franceses (dismutation) y por los de habla inglesa (to dismutate) lo empleamos en lugar de su sinónimo «desproporcionamiento» o «autooxidreducción», usado por algunos autores españoles.

De acuerdo con un amplio y reciente trabajo de R. Gauguin (6), la dismutación no comprende sólo el concepto clásico, nacido de las investigaciones de Luther (7), es decir, la autodesección de un ión pasando a dos estados de valencia, uno más oxidado y otro más reducido (por ejemplo: $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$) sino que también debe abarcar, en sentido amplio, todo fenómeno en el que cualquier grupo químico, que él denomina «anfólito», simultáneamente gana o pierde una partícula (electrón, protón, ión o molécula) para dar lugar a dos especies diferentes.

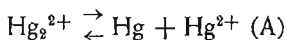
En esta generalización, que en último extremo no es más que una aplicación de la teoría de Brönsted generalizada, ya propuesta poco antes por Charlot, Wolf y Lacroix (8), el autor estudia los equilibrios de dismutación representados esquemáticamente por



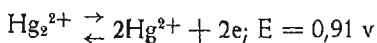
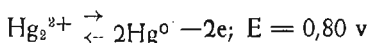
y, lo que realmente es más importante, establece las condiciones para que, en un sistema dado, haya dismutación; o, por el contrario, se logre la estabilización de alguna valencia.

En general, un ión de valencia intermedia se dismutará cuando el potencial del sistema ión-forma reducida es superior al del sistema ión-forma oxidada, y no habrá dismutación en caso inverso.

Así, el catión mercurioso puede dismutarse de acuerdo con la ecuación:



En medio ácido no habrá tal dismutación porque entonces el valor de los potenciales de los dos sistemas son:



Se observa que el primer sistema no puede oxidar al segundo y el catión mercurioso es perfectamente estable en medio ácido. Pero de acuerdo con la ley de Nernst:

$$E = E_0 + 0,058 \lg \frac{|\text{Hg}^{2+}|}{|\text{Hg}_2^{2+}|}$$

puede disminuirse el potencial del segundo sistema por incorporación del ión mercurioso a un complejo o por formación de una sal insoluble de dicho ión, hasta el punto de hacerse inferior al primero, y en ese caso, el catión mercurioso es inestable y se dismuta. Tal ocurre en medios alcalinos, amoniacales, o en presencia de los iones CN^- , I^- ó SCN^- . En todos estos casos, el ión mercurioso sufre la dismutación indicada en la ecuación (A).

Puesto que en gran parte de sistemas rédox podemos variar su potencial a voluntad modificando el pH o introduciendo en el medio sustancias que por alguna circunstancia varíen la actividad de alguno de los iones integrantes del sistema, es obvio que, en determinados casos, podemos provocar la dismutación de un ión; o evitarla, estabilizando la valencia correspondiente, si así conviene a nuestros fines analíticos.

Estos fenómenos van teniendo aplicación creciente en análisis tanto cualitativo como cuantitativo, dando origen a nuevos métodos, o efectuando valoraciones en medios considerados incompatibles con el proceso que se propone.

Quizás uno de los ejemplos más típicos lo constituya la utilización del Mn^{8+} como reactivo oxidimétrico, recientemente estudiado por Belcher y West (9). Este grado de oxidación intermedio del manganeso, estabiliza su valencia en presencia del anión pirofosfórico por formación del complejo $\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2)_3^{3-}$, consiguiéndose así un reactivo estable y adecuado para la valoración de Fe^{2+} , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H_2O_2 , AsO_2^- , y otros reductores.

Otro caso interesante, teórica y prácticamente, de estabilización de compuestos, nos lo ofrece el tiocianato mercurioso. Este compuesto se ha considerado clásicamente como inestable y de

difícil obtención, razón por la cual carecía de aplicaciones analíticas. Recientemente, sin embargo, F. Burriel y F. Lucena (10) realizan un estudio teórico sobre este compuesto llegando a las condiciones en que podía estabilizarse de lo cual se derivó un método importante para la determinación volumétrica de iones mercuriosos y mercúricos, y del que se hará posterior aplicación en la segunda parte de esta memoria.

La *dismutación*, análogamente a la estabilización, ha sido la base de algunos aspectos sugestivos del análisis actual. Quizá el ejemplo más atrayente nos lo sugiera las numerosas aplicaciones que ha encontrado en los últimos años la exaltación del carácter reductor del ión mercurioso y que han sido la base de su utilización como reactivo reductimétrico en volumetría. Posteriormente se hará una cita más detenida a estas aplicaciones.

También pueden incluirse dentro de estos estudios los realizados por F. Burriel, F. Lucena y S. Bolle (11) sobre el carácter reductor del mercurio metálico en presencia de cianuro y de tiocianato, y en los que, aprovechando simultáneamente la exaltación de aquel carácter reductor y la dismutación del ión mercurioso, se deducen una serie de aplicaciones analíticas.

En la misma línea de trabajo puede situarse una nueva reacción del ión mercurioso propuesta por F. Lucena (12) y que da lugar a uno de los ensayos más sensibles y selectivos propuestos para este ión.

Siguiendo ideas análogas a las trazadas por los investigadores citados, y dentro de los cauces establecidos por las orientaciones del análisis químico moderno, la presente tesis tiene como fin estudiar dos nuevas aplicaciones de la variación que en la estabilidad del ión mercurioso producen los fenómenos de dismutación: en una, se favorece esta dismutación; en otra, se evita la misma.

En la primera parte de esta memoria se estudia la utilización como reactivo reductimétrico, en medios alcalinos iodurados, del ión mercurioso, reactivo moderno, sólo empleado volumétricamente hasta ahora en medios ácidos.

Para dicha aplicación se provocan, simultáneamente, la dismutación del ión mercurioso por el medio básico y la exaltación del carácter reductor de la sal mercuriosa por formación del complejo muy estable HgI_4^{2-} . El reactivo resulta así muy adecuado en la valoración directa del ión ferricianuro y en la indirecta, o por retroceso, de sales crómicas, arsenito, peróxido de hidrógeno e hidracina.

La segunda parte se dedica al estudio por vez primera de las volumetrías de precipitación de las sales mercuriosas precipitándolas al estado de $(SCN)_2Hg_2$, empleando diversos indicadores de adsorción y de los denominados de «oxiadsorción» por la escuela española. Establecidas las condiciones en las que es posible precipitar tiocianato mercurioso, sin que tenga lugar la dismutación, se valora el reactivo mercuritiocianato con una sal mercuriosa y a la inversa, valoración que encuentra su aplicación inmediata a la determinación indirecta del cinc mediante los citados indicadores de adsorción.

PRIMERA PARTE

LAS SALES MERCURIOSAS COMO REACTIVOS REDUCTIMETRICOS EN MEDIO ALCALINO

CAPITULO I. — Antecedentes. — Ensayos preliminares. — Fundamentos teóricos.—Consecuencias.—Valoración del ión ferricianuro: Influencia de los distintos factores.

Las volumetrías rédox en medio alcalino tienen un gran interés, especialmente en la determinación directa o indirecta de muchos aniones reductores que, como es sabido, tienen en general, exactado su poder reductor en este medio (13). Sin embargo, siempre se ha presentado el inconveniente de carecer de reactivos adecuados para operar en este medio básico. Los de carácter oxidante, como el hipobromito, hipoclorito, etc., son casi siempre ines-

tables y de difícil conservación, y los de carácter reductor, como el sulfato de vanadilo, presentan la desventaja de ser inestables al aire en medio básico, lo que obliga a una técnica relativamente complicada para su manejo.

Estos inconvenientes quedarían obviados si se lograra un reactivo suficientemente estable al aire, aunque fuese de carácter reductor limitado, pero capaz de aumentar dicho poder reductor en el propio lugar de la reacción mediante un proceso adecuado de exaltación. Tal es el caso del ión mercurioso, cuyas soluciones (nitrato o perclorato) son de carácter reductor muy débil (E_0 del sistema $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+} = 0,91 \text{ v}$) y suficientemente estables al aire, pero que en presencia de una fuerte concentración de SCN^- se hacen fuertemente reductoras, como consecuencia de la desaparición de iones mercúricos en forma del complejo $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$. Esta eliminación de iones Hg^{2+} disminuye el potencial, como se infiere de la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

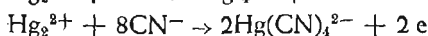
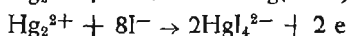
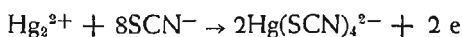
llegando a adquirir un valor de 0,25 v para unas concentraciones de SCN^- del orden de 10^{-2} M y de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-} = 10^{-2} \text{ M}$. El proceso fué propuesto primeramente hará unos doce años por Bradbury y Edwards (14), que utilizaba nitrato mercurioso para la valoración directa de sales férricas. El método ha sido estudiado con más amplitud por W. Pugh (15), que recomienda como reactivo el perclorato mercurioso. Belcher y West hacen un estudio de la estequiometría de la reacción (16), de los cationes y aniones que interfieren en la determinación del hierro (17), de su aplicación microanalítica (18) y de su valoración potenciométrica (19). Burriel y Lucena (20) aplican la reacción a la determinación del Cu^{2+} , valoración también estudiada posteriormente por Belcher y West (21). Estos últimos autores, en trabajos posteriores aplican el proceso a la valoración de sal mercuriosa (22) y de diversos iones oxidantes o reductores (23). Recientemente, Burriel y

Lucena (24) estudian teóricamente el sistema $\text{Hg}/(\text{SCN})_2\text{Hg}_3/\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ y resume sus aplicaciones prácticas más importantes.

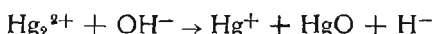
Todas las valoraciones citadas se efectúan en medio ácido y, hasta ahora, no hay ninguna referencia de que el proceso se haya aplicado a determinaciones en medio alcalino.

Siguiendo una idea similar a los anteriores trabajos, se comenzó el estudio de la utilización del ión mercurioso como reactivo, pero en medio básico. Ahora bien, para exaltar en este medio el poder reductor del ión mercurioso ha de emplearse un anión estable en dicho medio alcalino y que forme con el catión mercurioso un complejo suficientemente estable. Tal es el caso del citado ión tiocianato, así como de los iones cianuro y ioduro, que forman respectivamente los complejos: $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ y HgI_4^{2-} .

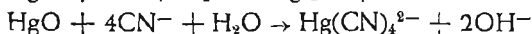
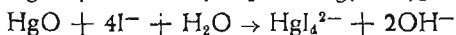
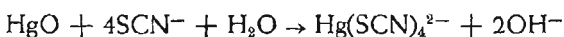
Las reacciones de oxidación de la sal mercuriosa serían:



Sin embargo, no debe descartarse la posibilidad de la intervención de los propios iones OH^- , que actúan provocando la dismutación del ión mercurioso:



con posterior disolución del HgO formado en el anión complejante:



La primera substancia que se ha intentado valorar por este procedimiento ha sido el ión ferricianuro, no sólo por el propio interés que ofrece su valoración y porque puede emplearse como substancia tipo (25), sino especialmente porque es la base de un de un gran número de valoraciones indirectas de muchas substancias reductoras orgánicas e inorgánicas.

Ensayos preliminares:

1.—A unos 10 ml de ferricianuro 0,1 N, diluídos en unos 20 ml de agua, se añade un volumen igual de NaOH M y unos 10 ml de SCNK molar. Sin dejar de agitar, se añade después, nitrato o perclorato mercurioso 0,1 N. Se obtiene un abundante precipitado pardo rojizo persistente, probablemente constituido por una mezcla de óxido mercúrico con ferrocianuro y ferricianuro de los dos estados de oxidación del mercurio. Aumentando la concentración de NaOH, y particularmente la de SCNK, el precipitado llega a disolverse en su mayor parte, e incluso no aparece en las primeras adiciones de sal mercuriosa, aunque posteriormente se haga persistente; pero aun en soluciones muy concentradas de SCNK no se consigue la eliminación total o la evitación del precipitado.

Potenciométricamente se comprueba un proceso de reducción; pero con resultados variables e inconstantes por lo que el sistema, en principio, no parece utilizable en la valoración del ferricianuro.

2.—A la misma cantidad de ferricianuro que la precedente, diluída en el mismo volumen de agua, se añade el mismo volumen de NaOH molar y unos dos grs. de ioduro potásico sólido. Se agita hasta disolución del ioduro y se añade después sobre la mezcla, agitándola de continuo, poco a poco, perclorato mercurioso 0,1 N. Al caer la sal mercuriosa sobre la mezcla se obtiene un precipitado pardo negruzco que rápidamente se disuelve mientras disminuye sensiblemente el color amarillo del ferricianuro. Cuando la solución se ha hecho incolora, una gota más de reactivo mercurioso, origina un precipitado negro-grisáceo, de mercurio metálico, originado por la dismutación del catión frente al I⁻.

Potenciométricamente se observa una disminución paulatina del potencial correspondiente a la reducción del ferricianuro. Al principio, el potencial es de unos 240 mv (referidos al electrodo normal de calomelanos); baja lentamente hasta unos 50 mv, que corresponde ya a la casi total decoloración de la solución. En este punto, una sola gota de sal mercuriosa cambiando de polaridad, hace saltar el potencial a -100 mv.

En principio, el proceso parece estequiométrico y el salto de potencial es bueno.

3.—A unos 10 ml de ferricianuro 0,1 N diluídos en unos 40 ml de agua se añaden 10 ml de CNK molar, con lo que la solución queda ya suficientemente alcalina. Al adicionar la sal mercuriosa se observan los mismos fenómenos que en el ensayo 2: formación de precipitado pardo negruzco, rápidamente disuelto, disminución progresiva del color amarillo del ferricianuro y persistencia final de mercurio metálico.

Potenciométricamente se comprueba una disminución paulatina del potencial desde 220 mv iniciales hasta unos 20 mv. En las proximidades de este punto una gota del reactivo mercurioso provoca un salto de unos 60 mv.

Aunque el salto de potencial es menor que con el sistema mercurioso/ioduro, el proceso, eventualmente, parece correcto.

4.—Con objeto de discernir hasta qué punto es necesaria la adición de iones complejantes del mercurio, y si el ferricianuro sólo, en medio alcalino suficiente, puede oxidar el catión mercurioso, se verifica el siguiente ensayo: A 10 ml de ferricianuro 0,1 N, diluídos en unos 20 de agua se añade un volumen igual de NaOH M y después, agitando, poco a poco, solución 0,1 N de perclorato mercurioso. Aparece un precipitado amarillo parduzco al principio, que enseguida se hace amarillo intenso persistente, probablemente de HgO. Un ligero enturbiamiento negro parduzco originado al ponerse en contacto la sal mercuriosa con la mezcla alcalina desaparece por agitación, persistiendo el precipitado amarillo.

Seguido el ensayo potenciométricamente, se observa con las primeras gotas de mercurioso, un descenso brusco del potencial; después de una adición aproximada de 1 ml de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ el potencial desciende paulatinamente hasta que al llegar a las proximidades de los 100 ml, una sola gota del reactivo hace variar el potencial hasta -100 mv.

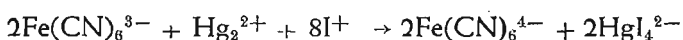
Aun cuando el saldo de potencial es grande y parece que, en principio, existe correlación entre volúmenes de ión mercurioso

gastado y de ferricianuro reducido, el hecho de la persistencia del precipitado amarillo quita importancia práctica al proceso.

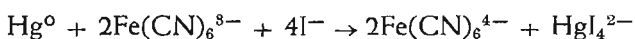
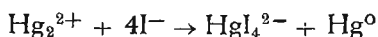
Repetidos los ensayos 2, 3 y 4 con nitrato mercurioso, se obtuvieron parecidos resultados.

Reacciones que tienen lugar en los ensayos precedentes:

La reducción del ión ferricianuro por el catión mercurioso en presencia de ioduro puede realizarse siguiendo dos caminos: reducción directa, o bien dismutación previa del mercurioso y posterior reducción por el mercurio formado:

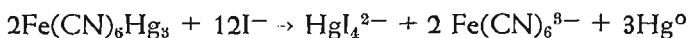
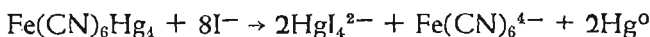
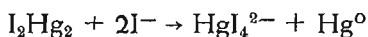


o bien



En ambos casos la reacción total es idéntica y se corresponde estequiométricamente el ferricianuro con el ión mercurioso.

El principal inconveniente de este sistema estriba en la posibilidad del que el ión mercurioso pueda estabilizar su valencia por precipitación con el mismo ión ioduro, o con alguno de los iones ferro o ferricianuro, disminuyendo, en consecuencia, su carácter reductor e impidiendo el proceso. Pero todos los compuestos mercuriosos susceptibles de formarse, se pueden dismutar si la concentración de ioduro es suficientemente elevada, ya que el complejo HgI_4^{2-} tiene una constante de estabilidad muy pequeña:

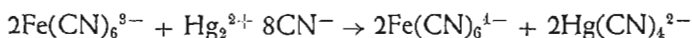


Por consiguiente, con una concentración suficiente de ioduro, la reducción del ferricianuro está garantizada.

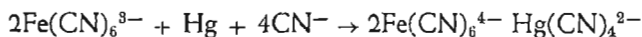
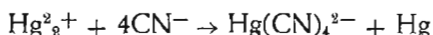
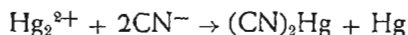
Dado el aspecto del precipitado que se obtiene al agregar la sal mercuriosa sobre la mezcla alcalina de ferricianuro y ioduro

parece que se produce la dismutación con formación de mercurio metálico el que, rápidamente, se oxida a ión mercuríco. Terminada la reducción del ferricianuro, un ligero exceso de ión mercurioso produce un enturbiamiento permanente grisáceo que, sin duda, es de mercurio metálico. Sin embargo, a veces, en distintas condiciones de alcalinidad, los precipitados inicialmente obtenidos son más bien pardos por lo que no queda excluída la probabilidad de que se formen ferricianuro mercurioso (de color pardo amarillento), diversas sales básicas de mercurio, incluso HgO (amarillo), o bien una mezcla de los compuestos citados, juntamente con mercurio metálico. Como en definitiva, todos estos compuestos de mercurio se disuelven si la concentración de ioduro es suficiente, toda esta aparente complicación del proceso queda limitada en sus fases inicial y final a una sencilla reducción del ferricianuro por el ión mercurioso.

Idénticos caminos podría seguir la reducción del citado ferricianuro por el reactivo mercurioso en presencia de CN^- ; es decir una reducción directa según:



o bien una previa dismutación del mercurioso y reducción del ferricianuro por el mercurio formado:



Como en el caso del ioduro, todos los compuestos insolubles de mercurio capaces de formarse, pueden disolverse si la concentración de CN^- es suficientemente elevada, originando por dismutación Hg metálico, el cual reduciría el ferricianuro. En definitiva, una concentración elevada de CN^- garantiza la reducción total.

No es de extrañar que los procesos de reducción en presencia de cantidades suficientes de cianuro o de ioduro, se verifiquen en ausencia de precipitado y que no se consiga lo mismo con tiocia-

to, porque los complejos que el catión mercurio forma con los dos primeros aniones son más estables y perfectos que el correspondiente con tiocianato, como se infiere de las constantes de disociación respectivas.

$$\frac{|Hg^{2+}| \times |CN^{-}|^4}{|Hg(CN)_4^{2-}|} = 4 \times 10^{-42}; \frac{|Hg^{2+}| \times |I^{-}|^4}{|HgI_4^{2-}|} = 5 \times 10^{-32};$$

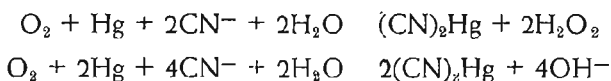
$$\frac{|Hg^{2+}| \times |SCN^{-}|^4}{|Hg(SCN)_4^{2-}|} = 10^{-22}$$

El grado de ocultación del mercurio en los dos primeros complejos es mucho mayor que en el segundo, en el que no es suficiente para evitar que los iones Hg^{2+} liberados rebasen el producto de solubilidad de los compuestos que aquí puedan formarse.

Con el sistema cianurado son de temer dos reacciones secundarias que afectarían al proceso en su aspecto cuantitativo:

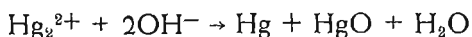
a) Reducción del ferricianuro por el propio cianuro, hecho comprobado por vez primera por Kasner (26) al estudiar la estabilidad de las soluciones de ferricianuro, y que si bien se verifica muy lentamente en soluciones neutra o poco básicas, es de temer que, en nuestro caso, en medio básico fuerte y en presencia de una gran concentración de cianuro, la reducción prospere y se haga lo suficientemente rápida como para impedir la aplicación práctica de nuestro sistema reductor.

b) Posible reducción del oxígeno atmosférico por el mercurio elemental, hecho constatado por S. Bolle (27) al agitar mercurio metálico en el seno de soluciones cianuradas, con aparición de agua oxigenada como producto de la reducción del oxígeno, y aumento de la alcalinidad de la solución, a consecuencia de las reacciones siguientes:

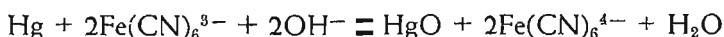


En cuanto a la reducción del ferricianuro simplemente por la

acción del catión mercurioso, sin necesidad de exaltar el poder reductor del segundo por la acción de iones complejantes del mismo, parece que se verifica mediante un proceso de dismutación previa originado por los iones OH^-



y el mercurio metálico originado es el que verdaderamente reduce al ferricianuro:



quedando, como productos finales de la reacción, óxido amarillo de mercurio precipitado y ión ferrocianuro o una mezcla de óxido y de ferrocianuro mercúricos.

Con objeto de dar una visión de conjunto respecto al valor de los potenciales de los sistemas que vamos a manejar y deducir consecuencias prácticas de su comparación, en la figura 1 se inserta un diagrama en el que figuran los potenciales normales más aproximados, en función del pH, de los sistemas: $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0$; $(\text{CN})_2/\text{CN}^-$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, y I_2/I^- , de acuerdo con los datos suministrados por la literatura (13) (28) (29) (30).

Se observa que el catión mercurioso sólo tiene existencia a un pH inferior 3. Al aumentar el pH, se dismuta en Hg y HgO, disminuyendo rápidamente el potencial, que adquiere un valor de 0,150 v en solución de NaOH 5 M saturada de HgO.

Respecto al sistema ferri-ferrocianuro, parece debería ser independiente del pH, de acuerdo con la fórmula de Nernst, ya que los iones hidrógeno no entran en las formas oxidada o reducida. En realidad, esto sucede sólo para valores de pH comprendidos entre 4 y 13, comprobándose experimentalmente que para valores inferiores o superiores a los indicados hay un aumento del potencial positivo, más acentuado en la región ácida, hasta llegar a un valor de 0,72 v a $\text{pH} = 0$, y de 0,52 v en solución de NaOH 5 M, mientras que para valores de pH comprendidos entre 4 y 13 se mantiene el potencial sensiblemente igual a 0,40 v.

El hecho de que aumente el poder oxidante del ferricianuro en medio ácido parece que es debido a que el ácido ferrocianhídrico es más débil que el ferricianhídrico al aumentar la acidez, desaparecen más rápidamente los iones ferro que los ferricianhídricos, con lo que aumenta la relación $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, y por lo tanto también aumenta el potencial de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{|\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}|}{|\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}|}$$

El incremento del poder oxidante del ferricianuro en medios fuertemente alcalinos, que son aquellos en los que nosotros vamos a trabajar, es un hecho constatado de antiguo; Lewis y Sargent (31), Müller (32), Kolthoff (33), del Fresno y Valdés (34), lo señalan en sus trabajos. Más recientemente, Charlot (35) y Willard y Manalo (36), consignan también este incremento del potencial del ferricianuro en medios muy básicos. A lo largo de nuestra labor experimental, hemos tenido ocasión de comprobar, en efecto, un desplazamiento hacia potenciales más positivos para soluciones 0,1 N de ferricianuro potásico al aumentar la alcalinidad por encima de pH 13.

Probablemente este hecho obedezca a una mayor disminución en la concentración de iones ferricianuro al aumentar la alcalinidad, retrogradándose la disociación de la sal correspondiente más rápidamente que la del ferricianuro.

El sistema I_2/I^- , o mejor aún, el sistema I_3^-/I^- , tiene un potencial de 0,60 v independiente del pH para valores de éste comprendidos entre 0 y 9. A pH superior a 9 el yodo se dismuta originando, primeramente, IO^- y I^- , transformación ésta que ya es total a partir de pH igual a 11.

El ión CN^- sólo tiene existencia real a partir de un pH igual a 9; a una acidez mayor, se forma CNH y el potencial crece rápidamente. A pH superior a 13, la forma oxidada, $(\text{CN})_2$, se dis-

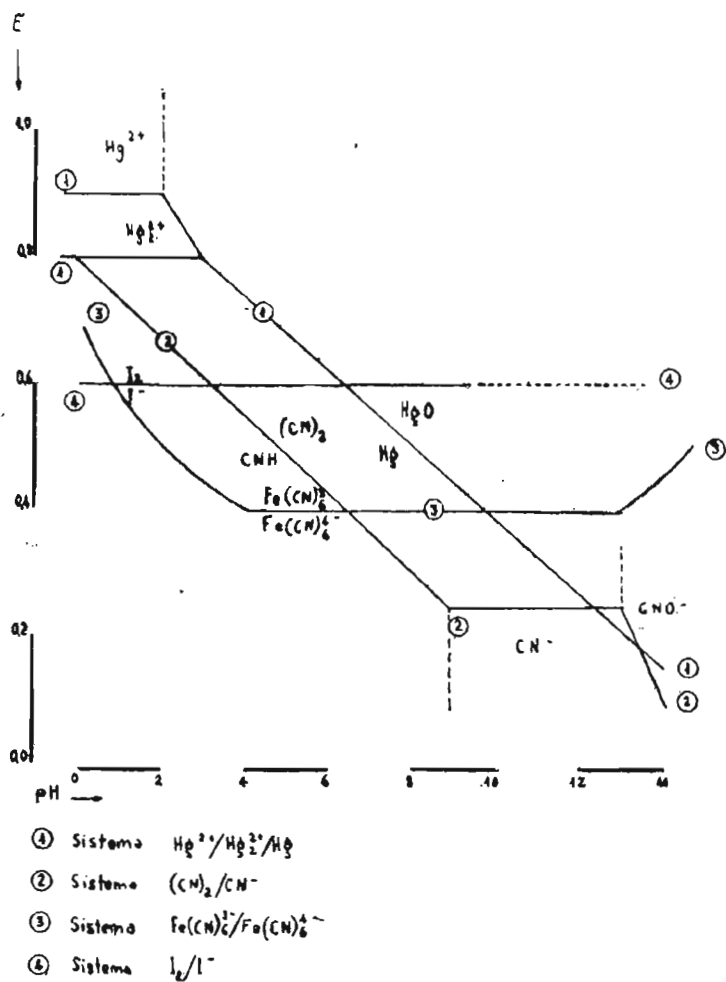


Figura 1

muta en CNO^- y CN^- y el potencial desciende hasta 0,2 v.

De la observación de la fig. 1 se deducen las consecuencias siguientes:

1.—Para alcalinidades fuertes (pH superior a 12) el ferricianuro actúa como oxidante del mercurio metálico originado por la dismutación de la sal mercuriosa en este medio.

2.—En medios básicos, el ferricianuro oxida al ión CN^- , oxidación que debe de prosperar con la alcalinidad, ya que a partir de un $\text{pH} = 13$, aumenta la diferencia entre los potenciales de ambos sistemas.

3.—El ión ferricianuro sólo puede oxidar el ión ioduro en medio bastante ácido; en medio alcalino son perfectamente compatibles ambos iones.

Por consiguiente, de los distintos sistemas probados en los ensayos previos para reducir el ferricianuro con sal mercuriosa en medio alcalino, eliminado el que se verifica en presencia de SCN^- , solo quedan dos que teóricamente sean factibles: a). Reducción directa en medio alcalino fuerte, y b). Reducción en medio alcalino iodurado.

La reducción en medio cianurado debe ser rechazada por la interacción entre ferricianuro y cianuro.

De los dos sistemas posibles, es lógico que el más ventajoso sea el segundo, ya que a la ausencia total de precipitado, lo que permite con claridad seguir visualmente el proceso por la atenuación del color amarillo del ferricianuro, o por el empleo de algún indicador apropiado, se une el hecho de que por ser el complejo HgI_4^{2-} bastante perfecto y liberar escasos iones Hg^{2+} , se exalta el poder reductor de la sal mercuriosa que puede llegar hasta un valor de $-0,15$ v para una concentración molar de I^- y $0,01$ M de Hg_2^{2+} .

En la fig. 2, se insertan los potenciales de los sistemas $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ en función de pI^- , calculados por S. Bolle (27), y en él se aprecia claramente la disminución del potencial al aumentar la con-

centración de I^- y cómo, a una concentración elevada de éste, sólo tienen existencia práctica Hg metálico y el complejo HgI_4^{2-} .

Este aumento del poder reductor asegura una rápida reducción del ferricianuro, y el hecho ya señalado, de que el proceso se verifique sin persistencia de precipitado, justifica que la proyectada labor experimental de esta primera parte, se dedique de lleno al estudio de la reducción del ferricianuro con este sistema alcaliniodurado.

VALORACION DEL ION FERRICIANURO

Antecedentes bibliográficos.—El ferricianuro potásico, en diferentes medios alcalinos, se ha empleado en la valoración de sales de arsénico, antimonio, estaño, cromo, cobalto, níquel, manganeso, cerio, talio, vanadio, diversos compuestos de azufre, agua oxigenada, azúcares, formaldehído, sulfato de hidrazina, glicerina y otros compuestos orgánicos.

En la mayor parte de estas valoraciones, el ferrocianuro formado en la reducción, se determina posteriormente por permanganimetría con arreglo al método clásico, en medio ácido, o con sulfato cérico, en el mismo medio.

Cuando se intenta una valoración directa, el punto final se determina potenciométricamente (34) (37) (38) (39). Algunos autores han propuesto el empleo de indicadores para detectar el punto final: El sulfato ferroso se ha empleado en la valoración de hidrosulfitos (40). El ácido pícrico y el azul de metileno en la de ferricianuros con azúcar (41). La dimetilglioxima ferrosa ha sido empleada por Charlot (42) en la valoración de sulfuros e hidrosulfitos. H. Willard y D. G. Manalo (43) sugieren la utilización de diversos derivados de la difenilamina como indicadores en medio alcalino.

Sin embargo, las valoraciones directas de ferricianuro, en medio alcalino empleando diversos agentes reductores, son escasas: C. del

DIAGRAMA DE POTENCIALES DEL SISTEMA OXIDO-REDUCTOR DEL
 $Hg/Hg_2^{2+}/Hg^{2+}$ EN FUNCION DEL $p.I^{-}$

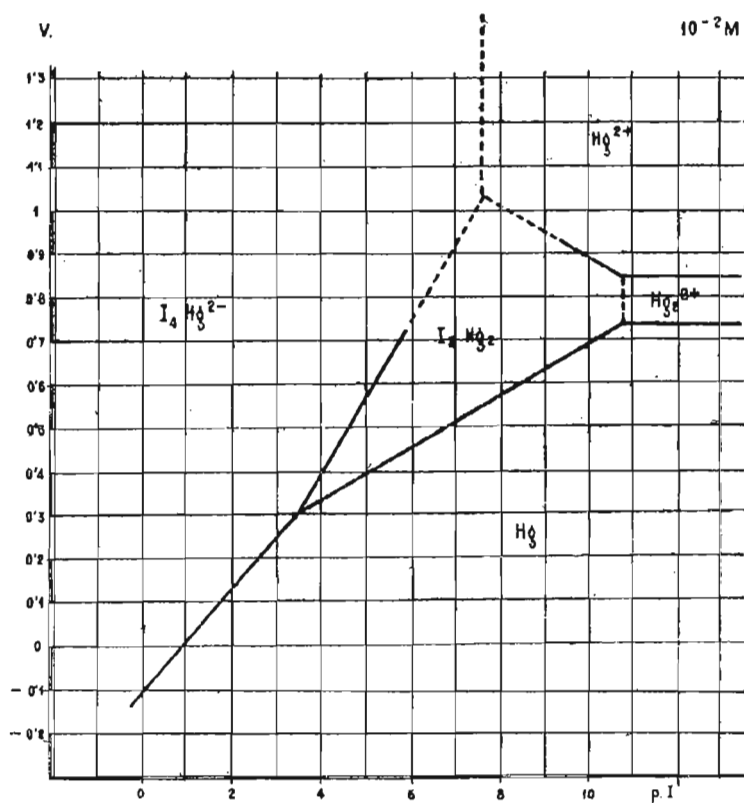


Figura 2

Fresno y L. Valdés (34) preconizan el uso de sulfato de vanadilo para esta valoración en medio alcalino fuerte y en ausencia de aire.

C. del Fresno y O. Mairlot (44) utilizan el mismo agente reductor para valorar simultáneamente ferricianuros y cromatos.

F. L. Hahn (45) emplea una sal crónica valorada, en solución concentrada de NaOH y acelerando la reacción con sulfato de salio.

P. Dickens y G. Maassen (46) reducen con nitrato de cobalto en medio tampón amoniaco-cloruro amónico.

H. Willard y D. G. Manalo (43) emplean el peróxido de hidrógeno en medio básico 3 M de NaOH y a 80° ó 90°.

Ninguna referencia existe sobre la utilización de una sal mercuriosa para esta valoración.

Proponemos este reactivo para la citada determinación, y a su estudio se dedica la parte experimental que sigue.

PARTE EXPERIMENTAL

Con objeto de sistematizar los trabajos experimentales, se agruparon éstos en los siguientes apartados:

- a).—Influencia del pH.
- b).—Influencia de la concentración de ioduro potásico.
- c).—Influencia de la concentración de ferricianuro.
- d).—Influencia del tiempo.
- e).—Influencia de la temperatura.
- f).—Influencia de la acidez del reactivo.
- g).—Influencia de los aniones más frecuentes.
- h).—Ensayo de indicadores.

En todos los casos se efectuaron valoraciones potenciométricas con el aparato Beckman, modelo σ , con electrodo de platino como indicador y de calomelanos como referencia.

Reactivos:

1. *Perclorato mercurioso 0,1 N.* — Hemos preferido esta sal mercuriosa al nitrato, porque aunque el último sea más corriente, el perclorato tiene las ventajas ya señaladas por W. Pugh (15), de proporcionar soluciones prácticamente estables y casi neutras, ya que es la sal mercuriosa menos hidrolizable, lo que permite un mejor estudio de la influencia de la acidez. De otra parte, su preparación es sencilla y no dura mucho más que la del nitrato. Las soluciones se han obtenido de acuerdo con la receta dada por W. Pugh en un trabajo de anterior (47) al citado antes; pero incrementando la cantidad de óxido mercúrico con objeto de que las soluciones resulten lo menos ácidas posibles. Se prepara de la manera siguiente a partir de productos puros Merck:

Se mezclaron las siguientes cantidades:

Oxido rojo de mercurio.	26 g.
Acido perclórico (d = 1,5)	30 ml.
Agua	50 ml.
Mercurio.	30 g.

Se agita a intervalos, durante una hora, al cabo de la cual la solución carece prácticamente de catión mercúrico. (Puede comprobarse su existencia precipitando una gota con ClH , filtrando y viendo si el filtrado precipita con SH_2).

Se filtra el exceso de mercurio y se diluye a 2 litros.

Se valora por precipitación como Cl_2Hg_2 .

2. *Ferricianuro potásico 0,1 N.* — Preparado a partir de la sal pura Merck. Se valora por iodometría en presencia de sulfato de cinc que aumenta el poder oxidante del ferricianuro, según el método de Lenssen y Mohr, modificado por Müller y Diefenthaler (48).

Los factores de las soluciones 1 y 2 se han comprobado periódicamente.

3. Ioduro potásico 1 M, puro, Merck.

4. Soluciones alcalinas diversas, preparadas a partir de productos puros, exentos de reductores.

a). *Influencia del pH:*

Se han efectuado valoraciones en medio amoniacal, en medio saturado de bicarbonato sódico, en solución de carbonato sódico, en tampón $\text{ClNH}_4 - \text{NH}_3$ y en soluciones de concentración creciente de NaOH .

En cada caso se ha determinado previamente el pH de la solución a valorar electrométricamente, con electrodo de vidrio.

En estas valoraciones se ha escogido como concentración fija de IK la de 0,4 M. En todos los casos se han valorado 10 ml de la solución contrastada de ferricianuro potásico.

Procedimiento: A 10 ml de ferricianuro 0,1 N se añaden, primero, el volumen adecuado de la solución alcalina, después el volumen de agua necesario para que el final sea de 100 ml y, finalmente, de 30 a 40 ml de IK M. Enseguida se sumergen los electrodos del potenciometro en el vaso de reacción, se agita el líquido mecánicamente, con agitación fuerte y se valora, poco a poco, con perclorato mercurioso dispuesto en una bureta.

Al caer la sal mercuriosa sobre el líquido a valorar se produce un precipitado negro-parduzco que rápidamente se disuelve mientras disminuye sensiblemente el color amarillo del ferricianuro. Durante casi toda la valoración el potencial se estabiliza rápidamente, pero en las proximidades de punto final, en las que ya el líquido es casi incoloro, la reacción es más lenta y conviene esperar unos segundos después de cada adición de reactivo hasta que el potencial se estabilice.

En la tabla número I se indican los resultados obtenidos:

Tabla I

Soluciones: 1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,982$.

2.—Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,014$.

En todos los casos se han puesto 10 ml de ferricianuro potásico equivalentes a 9,82 ml 0,1000 N.

CONDICIONES DE pH	Ml. de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,1014 N gastados	Ml. de ferri- cianuro 0,1000 N encontrados	Diferencia %
1. Solución saturada de CO_3HNa pH = 8,5.....	10,48	10,64	+ 8,2
2. Solución tampón $\text{CINH}_4\text{-NH}_3$ pH = 9,0...	10,10	10,24	+ 4,3
3. Solución de CO_3Na_2 al 1% pH = 10,8.....	10,58	10,73	+ 9,2
4. Solución 1 M de NH_3 pH = 11,5.....	9,95	10,09	+ 2,7
5. Solución 0,1 M de NaOH pH = 12,7.....	10,20	10,34	+ 5,2
6. Solución 0,5 M de NaOH pH = 13,6.....	9,90	10,05	+ 2,3
7. Solución 0,65 M de NaOH pH = 13,2.....	9,85	9,99	+ 1,7
8. Solución 1 M de NaOH pH = 14.....	9,70	9,84	+ 0,2
9. Solución 2 M de NaOH pH > 14.....	9,70	9,84	+ 0,2
10. Solución 2,6 M de NaOH pH > 14.....	9,68	9,82	0,0
11. Solución 3 M de NaOH pH > 14.....	9,65	9,79	- 0,3
12. Solución 4 M de NaOH pH > 14.....	9,75	9,89	+ 0,6

Consecuencias: A pH inferior a 14 se obtienen siempre valores altos. En estos casos el potencial, en general, tarda más en estabilizarse. El precipitado obtenido es más negro, grumoso y necesita mayor agitación para disolverse totalmente.

Con soluciones de NaOH de 1 á 3 M los resultados son excelentes; el precipitado obtenido es más claro se disuelve inmediata-

mente y el salto de potencial más amplio y definido. Los resultados obtenidos indican la no perturbación por el oxígeno atmosférico.

b). *Influencia de la concentración de ioduro potásico.*

Se toma como valor fijo de pH el correspondiente a una solución aproximadamente molar de NaOH.

Se ponen, sucesivamente, en un vaso de precipitados: 10 ml de ferricianuro potásico valorado, 0,1 N, 25 ml de NaOH 4 M, agua destilada en cantidad necesaria para que el volumen final sea de 100 ml y cantidades variables de IK M. Se valora enseguida potenciométricamente con perclorato mercurioso 0,1 N.

Los resultados se encuentran en la siguiente tabla número II.

Tabla II

Soluciones: 1. — Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,974$.

2. — Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,014$.

En todos los casos se han valorado 10 ml de ferricianuro equivalente a 9,74 ml 0,1000 N.

IK molaridad de la disolución	Ml. de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,1014 N gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados	Diferencia %
0,1	10,33	10,48	+ 7,5
0,15	10,30	10,44	+ 7,3
0,2	9,75	9,89	+ 1,5
0,25	9,65	9,79	+ 0,5
0,3	9,65	9,79	+ 0,5
0,4	9,60	9,73	- 0,1
0,5	9,63	9,76	+ 0,2

Consecuencia: La concentración conveniente de IK ha de ser su-

perior a 20 ml de IK molar por 100 ml de solución; es decir, la correspondiente a una solución más concentrada que 0,2 M en IK. Para valores inferiores los resultados son siempre por exceso. Si la concentración es inferior a 0,1 M se obtiene un precipitado pardo al principio que posteriormente se hace amarillo y que no se redissuelve.

c). *Influencia de la concentración de ferricianuro.*

Se opera como anteriormente, manteniendo fijas las concentraciones óptimas de hidróxido sódico y de ioduro potásico encontrados en los ensayos precedentes; es decir, que por cada 10 ml de volumen total a valorar, se añaden 25 ml de NaOH 4 M y 40 ml de ioduro potásico.

Los resultados se agrupan en la tabla III.

TABLA III

Soluciones: 1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,975$.
2.—Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,020$

Ml. de ferricianuro 0,1000 N (corregidos), puestos	Ml. de perclorato mercurioso 0,1020 N gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N, encontrados	Diferencia %
4,88	4,80	3,90	+0,4
9,75	9,55	9,74	-0,1
14,63	14,30	14,59	-0,2
19,50	19,10	19,48	-0,1
24,38	23,90	24,38	0,0
29,25	28,70	29,27	+0,06

Se observa que los resultados son, en todos los casos, correctos, lo que prueba que la concentración de IK fijada es aceptable para cualquier volumen de ferricianuro comprendido dentro de los utilizados en los análisis habituales.

d). *Influencia del tiempo.*

Hasta ahora se ha operado valorando inmediatamente después de adicionar la disolución de IK a la mezcla de ferrocianuro y de sosa. Sin embargo, por si era factible una reacción entre ferricianuro y yoduro, provocada por la gran concentración de este último, aun cuando teóricamente no sea previsible, se ha dejado transcurrir un tiempo variable después de la adición de IK, antes de proceder a su valoración.

En todos los casos se han mezclado los siguientes volúmenes: 10 ml de ferricianuro potásico 0,1 de $f = 0,982$; 25 ml de NaOH M; 25 ml de H_2O y 49 ml de IK molar.

Se valora con $(ClO_4)_2Hg$, 0,1 M de $f = 0,952$. Se considera el tiempo que transcurre desde la adición del IK hasta que se inicia la valoración.

En la tabla IV se recopilan los resultados obtenidos, y en la figura 3 se representa gráficamente la reducción del ferricianuro en función del tiempo.

En aquellas mezclas que se han dejado estar más de 5 minutos, se nota olor a iodo (hipoiodito). Después de terminar la valoración, al acidular, se observa iodo libre, puesto de manifiesto por el color azul con almidón.

Es decir, sin ninguna duda ha habido un proceso de oxidación del yoduro por el ferricianuro:



El iodo originado, se dismuta en el medio fuertemente alcalino pudiendo pasar incluso a IO_3^- , complicando así el proceso.

La reacción entre ferricianuro y ioduro que debe ser sumamente lenta en las condiciones de alcalinidad en las que se trabaja, parece ser que una vez iniciada, progresa con rapidez, como puede verse en la citada figura 3.

Desde el punto de vista práctico estos hechos no son elemento perturbador, siempre que el ioduro potásico se añada inmediatamente antes de iniciar la valoración.

TABLA IV

Soluciones: 1. — Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,982$.

2. — Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 0,952$.

En todos los casos se han puesto 10 ml de ferricianuro 0,0982 N equivalentes a 9,82 0,1000 N.

Tiempo transcurrido en minutos	Ml. de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,0952 N ² gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados	% de ferricianuro reducido
1	10,30	9,81	0,1
2	10,30	9,81	0,1
3	10,30	9,81	0,1
4	10,25	9,76	0,5
4,5	5,95	9,48	3
5	9,65	9,19	7
10	9,30	8,85	9,9
20	8,80	8,38	15
60	6,48	6,17	27
24 horas	1,00	0,95	91

e) *Influencia de la temperatura*

Por si el aumento de temperatura pudiera favorecer la reacción entre ferricianuro y ioduro, indicada en d), se verifican determinaciones a temperaturas variables.

Las diversas soluciones se calientan o enfrían independientemente antes de mezclarlas. Como al añadir la disolución mercuriosa hay un descenso en la temperatura del líquido que se valora, en estos casos, se toman las temperaturas inicial y final.

Las condiciones de la determinación son las mejores encontradas en los ensayos precedentes:

Los resultados obtenidos figuran en la tabla V.

TABLA V

Soluciones: 1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,982$.
2.—Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 0,952$.

En todos los casos se valoran 10 ml de ferricianuro 0,0982 N equivalentes a 9,82, 0,1000 N.

Temperatura inicial	Temperatura final	Ml. de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,0952 gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados	Ferricianuro reducido %
10°C	12°C	10,30	9,81	0,1
20°C	20°C	10,32	9,82	0,0
25°C	22°C	10,28	9,79	0,3
30°C	28°C	10,25	9,76	0,6
40°C	35°C	10,10	9,62	2
70°C	62°C	9,80	9,33	5

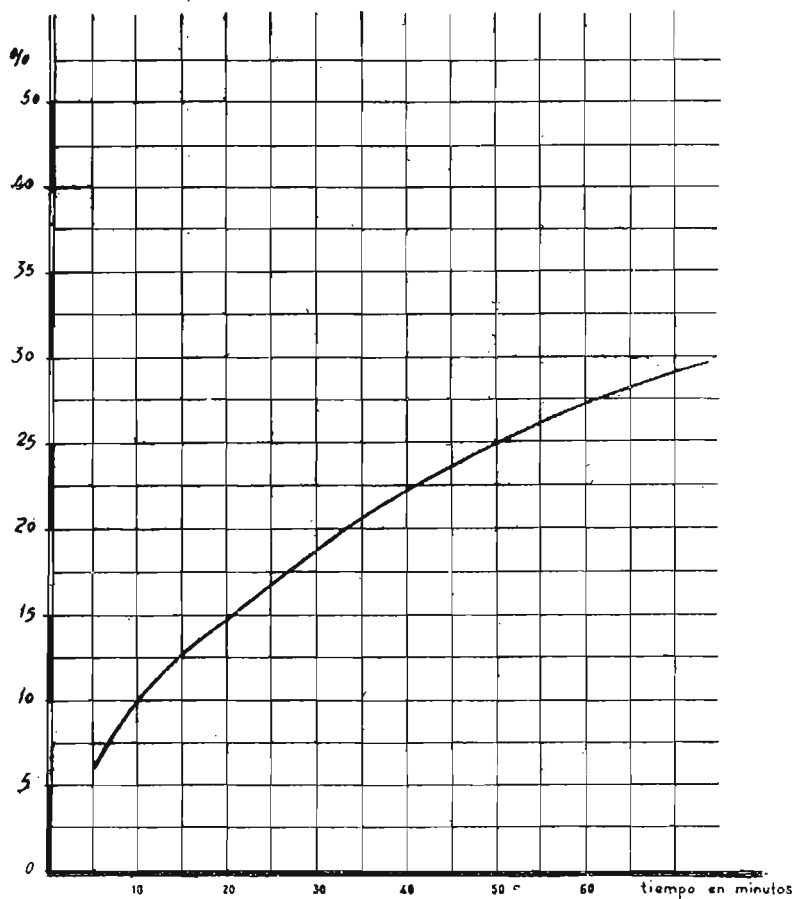


Figura 3.—Reducción del ferricianuro en función del tiempo

Se observa que a temperaturas superiores a 30° los resultados son bajos lo que prueba que, en efecto, ha habido un proceso de reducción del ferricianuro por otro agente reductor distinto del mercurioso; sin duda, el anión yoduro.

No se han efectuado determinaciones a temperaturas superiores a los 70° porque, aparte de quedar ya comprobada la reacción secundaria citada, a esas temperaturas puede descomponerse el propio ferricianuro.

f). *Influencia de la acidez del reactivo.*

Hasta ahora todos los ensayos precedentes han sido efectuados con perclorato mercurioso de acidez mínima, preparado de acuerdo con la receta dada en la pág. 23.

Intentando reproducir los ensayos con una disolución valorada de nitrato mercurioso se encontraron valores altos, con gasto excesivo de sal mercuriosa, lo que inducía a pensar en un posible proceso secundario, acaso con reducción del nitrato, o que el citado nitrato contuviese cantidades apreciables de nitrito que podrían obrar, bien sobre el yoduro, o bien sobre el ferri o ferrocianuro al caer la solución ácida sobre el problema. Sin embargo, un ensayo cualitativo de nitritos mediante la conocida reacción de Griess, tanto sobre el reactivo mercurioso como sobre el líquido resultante de la valoración, señala muy pequeñas cantidades de nitritos en ambos casos.

En el epígrafe siguiente se indican los ensayos sistemáticos realizados para ver la influencia del anión NO_3^- en la valoración con perclorato mercurioso como el utilizado hasta ahora y en las condiciones antes fijadas, y allí se saca la consecuencia de que el citado anión no tiene influencia sobre la valoración.

Como el nitrato mercurioso que empleamos tenía ácido libre necesario para impedir su hidrólisis, se sospechó fuese esta acidez la responsable de los resultados altos obtenidos con esta sal. A pesar de que el medio es lo suficientemente alcalino para neutralizar

cualquier acidez, no está excluida la posibilidad de que en el lugar donde cae el reactivo, si éste es muy ácido, una brusca disminución del pH pueda originar las perturbaciones indicadas en el párrafo a) y explicar los valores altos así encontrados.

Para probar hasta que límite de acidez se obtienen valores correctos, se preparan soluciones de perclorato y de nitrato mercurioso de acidez diversa, desde la mínima indispensable para evitar la precipitación de sales básicas por hidrólisis, hasta las que contienen ácido libre de exceso. En los reactivos se determina el pH electrométricamente, con electo do de vidrio.

El reactivo nitrato mercurioso con la menor acidez nítrica posible ha sido preparado de la siguiente manera: Un poco más de la cantidad de sal necesaria teóricamente para preparar un litro de disolución 0,1 N se tritura en pequeñas porciones, con agua. Al conjunto se le añaden unos 20 ml de NO_3H 1 N, se diluye a un litro con agua y se filtra. De esta manera resulta una solución que es aproximadamente 0,02 N en NO_3H . Se valora gravimétricamente por precipitación como Cl_2Hg .

En las tablas VI y VII se consignan los resultados obtenidos.

Consecuencias: Con acidez elevada ($\text{pH} \geq 1$) los resultados obtenidos son siempre altos, por exceso. Puesto que el perclorato mercurioso puede prepararse con acidez inferior a la necesaria para impedir la hidrólisis del nitrato, estos ensayos justifican que hayamos preferido el primer reactivo para estas valoraciones.

TABLA VI

- Soluciones:*
1. - Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,975$
 2. - Perclorato mercurioso 0,1 N de factores diversos.

En todos los casos se han valorado 10 ml de ferricianuro 0,0975 N equivalentes a 9,75 ml 0,1000 N.

pH	Ml. de perclorato 0,1020 N gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados	Diferencia %
3,0	9,55	9,74	- 0,1
3,0	9,60	9,79	+ 0,4
3,0	9,58	9,77	+ 0,2
	(ClO ₄) ₂ Hg ₃ 0,0980 N		
1,8	10,00	9,80	+ 0,5
1,8	10,00	9,80	+ 0,5
1,8	9,98	9,78	+ 0,3
	(ClO ₄) ₂ Hg ₂ 0,0960 N		
1,0	10,45	10,02	+ 2,7
1,0	10,40	9,98	+ 2
1,0	10,50	10,08	+ 3
	(ClO ₄) ₂ Hg ₂ 0,0922 N		
0,3	11,00	10,14	+ 4
0,3	10,80	9,96	+ 2
0,3	11,00	10,14	+ 4

TABLA VII

Soluciones: 1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,975$.

2.—Nitrato mercurioso de factores diversos.

En todos los casos se han valorado 10 ml de la solución de ferricianuro equivalentes a 9,75 ml 0,1000 N.

pH	Ml. de perclorato 0,1020 N gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados	Diferencia %
1,7	9,95	9,75	0,0
1,7	9,93	9,73	- 0,2
1,7	9,90	9,70	- 0,5
	(NO ₃) ₂ Hg ₂ 0,0974 N		
1,1	10,40	10,12	+ 3,8
1,1	10,25	9,98	+ 2,3
1,1	10,30	10,03	+ 2,8
	(NO ₃) ₂ Hg ₂ 0,095 N		
0,5	10,48	9,96	+ 2,1
0,5	10,70	10,17	+ 4,3
0,5	10,60	10,07	+ 3,2

g) *Influencia de los distintos aniones.*

Una de las ventajas del medio alcalino iodurado en el que trabajamos es que dada la gran estabilidad del complejo HgI_4^{2-} que se forma, cualquier precipitado que pudiera originarse con el catión mercuríco, incluso HgO , es disuelto si la concentración de yoduro es suficiente. Por otra parte, los posibles precipitados que pudiera formar el catión mercurioso, como ya se ha indicado, son dismutados por el medio alcalino fuerte y el mercurio producido en la dismutación es oxidado por el ferricianuro.

En consecuencia, no perturbará ningún anión aunque corrientemente formen sales insolubles con los cationes mercurioso o mercuríco, y únicamente serán incompatibles con la valoración aquellos que, en medio básico, tengan potencial suficientemente elevado para oxidar la sal mercuriosa o el mercurio originado por

dismutación, o aquellos otros cuyo carácter reductor sea suficiente para reducir el ferricianuro.

Entre los primeros se han ensayado IO^- , BrO^- y ClO^- . A soluciones recientemente preparadas de dichos aniones, por acción del halógeno correspondiente sobre NaOH , se añade disolución mercuriosa y se comprueba, potenciométricamente que dicha sal es oxidada, si bien esta oxidación es sumamente lenta con hipoyodito y algo más rápida con los otros dos hipohalogenuros; simultáneamente aparecen precipitados diversos, seguramente de mezclas de óxido y haluros de mercurio.

Dado el potencial oxidante creciente en medio básico del hipoyodito al hipoclorito (0,6, 0,8 y 0,9 v, respectivamente a $\text{pH} = 13$) es lógico que la oxidación suceda como se ha visto.

Es natural que los dos últimos sistemas no puedan emplearse en medio iodurado porque actuarían también sobre el yoduro, oxidándole incluso a IO_4^- (49).

Entre los aniones reductores perturbadores y que impiden la valoración del ferricianuro se encuentran:

S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_2^{3-} y CN^- ; el primero actuaría también precipitando SHg .

En el epígrafe f) se ha indicado que el anión NO_3^- no estorba, al menos, en cantidades moderadas, puesto que se han efectuado valoraciones con nitrato mercurioso con buenos resultados.

No obstante, se han realizado ensayos sistemáticos, para comprobar hasta que grado no es perturbadora la presencia de este anión. Para ello, al problema que contiene la mezcla de ferricianuro, sosa y yoduro, estos últimos en las concentraciones anteriormente fijadas, se añaden cantidades variables de una disolución al 10 % de NO_3Na y se procede a la valoración del ferricianuro con perclorato mercurioso.

Estos ensayos se han efectuado también con sulfato y cloruro sódico, por ser los tres aniones: NO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- , los más frecuentes.

Los resultados se encuentran en las tablas VIII, IX y X.

TABLA VIII

- Soluciones:* 1. - Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,975$.
 2. - Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,020$.
 3. - Nitrato sódico 20 ‰.

En todos los casos se valoran 10 ml del ferricianuro citado equivalentes a 9,75 ml de solución 0,1000 N.

Ml. de NO_3Na	Ml. de mercurioso 0,1020 N gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N, encontrados	Diferencia ‰
2	9,60	9,79	+0,4
2	9,58	9,77	+0,2
6	9,55	9,74	-0,1
6	9,58	9,77	+0,2
10	9,60	9,79	+0,4
10	9,60	9,79	+0,4
20	9,65	9,84	+0,9
20	9,63	9,79	+0,4

TABLA IX

- Soluciones:* 1. - Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,975$
 2. - Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,020$
 3. - Sulfato sódico al 20 ‰.

En todos los casos se valoran 10 ml de la solución 1 equivalentes a 9,75 ml de ferricianuro 0,1000 N.

Ml. de SO_4Na_2	Ml. de mercurioso 0,102 N gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados	Diferencia %
2	9,55	9,74	-0,1
2	9,58	9,77	+0,2
6	9,55	9,74	-0,1
6	9,50	9,69	-0,6
10	9,60	9,79	+0,4
10	9,60	9,79	+0,4
20	9,65	9,84	+0,9
20	9,65	9,84	+0,9

TABLA X

- Soluciones: 1. - Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,975$.
 2. - Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,020$.
 3. - Cloruro sódico al 20 %.

Ml. de ClNa	Ml. de mercurioso 0,1020 N gastados	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados	Diferencia %
2	9,58	9,77	+0,2
2	9,54	9,73	-0,2
6	9,58	9,77	+0,2
6	9,56	9,75	0,0
10	9,58	9,77	+0,2
10	9,60	9,79	+0,4
20	9,63	9,82	+0,7
20	9,60	9,79	+0,4

Los resultados son, en general, aceptables, y cuando la concentración de sal extraña es pequeña no afecta en nada al método. En grandes concentraciones salinas, como era de esperar, el salto de potencial es menos amplio.

h) *Ensayo de indicadores:*

Es sabido que los indicadores rédox utilizables en medios muy alcalinos son escasos. Generalmente son compuestos coloreados orgánicos susceptibles de sufrir una transformación cromática, bien por variación del pH o bien por variación del potencial rédox del medio. El hecho de que haya que tener en cuenta estas dos circunstancias simultáneamente, unido a que son difícilmente, reversibles, o que esta reversibilidad es lenta, y que su cambio de color, por regla general, se verifica a potenciales muy reductores, lo que obliga a utilizarlos en valoraciones fuera del contacto con el aire, hace que muy pocos sean útiles para servir de indicador del punto de equivalencia en la valoración que estudiamos.

El azul de metileno y la dimetilgloxima ferrosa que se han empleado en la valoración de azúcares (40) y de diversos compuestos de azufre (42), respectivamente, con ferricianuro potásico en medios alcalinos débiles, no son utilizables porque se descomponen al pH elevado en el que nosotros trabajamos. El ácido pícrico no es utilizable con este sistema. Recientemente, H. Willard y D. G. Manalo (43) realizan un estudio sobre el empleo de diversos derivados de la difenilamina como indicadores rédox en medio alcalino; entre ellos encuentran cuatro que son oxidados por el ferricianuro potásico de la forma reducida incolora a la roja. Como de los cuatro indicadores sólo disponíamos del difenilaminsulfonato de bario, con él efectuamos una serie de ensayos con vistas a su empleo en la volumetría que estudiamos.

De acuerdo con los autores citados, este indicador debe ser previamente oxidado, en medio ácido, a la forma verde reversible antes de que pueda utilizarse en medio alcalino. Los autores no

indican como efectúan esta oxidación previa. Para ello, y teniendo en cuenta que el potencial de viraje de este indicador es de 083 v a un $\text{pH} = 0$, probamos a realizar la oxidación con solución de permanganato potásico diluída: Se prepara una solución acuosa del indicador al 0,5 %; se acidula con gotas de ClH y se añaden, poco a poco, en frío, gotas de MnO_4K 0,1 N hasta color verde intenso del indicador; se añade NaOH hasta reacción alcalina y se filtran los posibles óxidos de manganeso que hayan precipitado. El color cambia de verde oliva a amarillo claro.

Con este indicador se efectuaron ensayos para ver su utilidad en nuestra valoración, con resultados variables. Si el indicador no ha sido bien oxidado a la forma verde, consume ferricianuro y necesita un considerable factor de corrección; en efecto, si el indicador se añade poco antes del punto de viraje, él sólo consume el ferricianuro aun no reducido y lleva el potencial del medio a valores negativos. Si se añade un exceso de permanganato para asegurar la oxidación completa, este exceso perturba la valoración.

Substituyendo el permanganato por otros oxidantes enérgicos, cuyo exceso pueda ser fácilmente eliminable por filtración o destrucción (bismutato sódico, persulfato amónico) se obtuvieron indicadores que sólo pocas veces dieron resultados aceptables y concordantes con el salto de potencial.

En general, el viraje con un indicador así preparado, es poco neto: del rojo claro en la forma oxidada al amarillo claro en la forma reducida.

Willard y Young (50) recomiendan como indicador una forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario, que emplean en la valoración de cromo y vanadio en aceros, con el cual la corrección del indicador es prácticamente despreciable. Esta forma es de color verde y está constituida por un compuesto de adición entre el producto de oxidación rojo violáceo y el ácido difenilaminsulfónico no oxidado. Entre los varios métodos que describe para preparar el indicador parcialmente oxidado, nos ha dado mejores resultados el siguiente.

Se disuelven 0,320 g. de difenilaminsulfonato de bario en 100 ml de agua; se añaden unos ml de disolución de sulfato de sodio al 10% y se filtra el SO_4Ba precipitado. Al filtrado se añaden 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y se diluye con agua hasta unos 300 ml; a continuación se añaden, poco a poco, 25 ml de dicromato potásico 0,1 N y después, 8 ml de sulfato ferroso 0,1 N. Se obtiene una solución de intenso color verde, turbia, que se deja estar unos días hasta que una porción de líquido que sobrenada apenas de color cuando se agregan a 100 ml de agua conteniendo 2 ml de dicromato potásico 0,1 N y 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. En este momento, se separa cuidadosamente el líquido, cuidando de no remover el precipitado verde decantado. Se purifica éste adicionando unos 300 ml de agua y unos 15 de ácido sulfúrico concentrado; se deja depositar nuevamente el precipitado y se separa como antes el líquido que sobrenada. Finalmente se añaden unos 100 ml de agua al precipitado y se agita intensamente hasta obtener una suspensión verde, que es la que se utiliza como indicador.

La laboriosidad en la preparación de indicador, especialmente por la dificultad con la que deposita el precipitado verde, quedó compensada con los buenos resultados obtenidos al utilizarle en la valoración que estudiamos. El viraje es, en nuestro caso, de color rojo en presencia de ferricianuro al incoloro en la forma reducida. El viraje coincide, sensiblemente, con el punto de equivalencia potenciométrico. El indicador es perfectamente reversible y el cambio es suficientemente neto. Empleamos cinco gotas del indicador para cada 100 ml de volumen a valorar.

En la tabla XI se encuentran los resultados obtenidos.

METODO QUE SE RECOMIENDA EN LA VALORACION DEL ION FERRICIANURO

Como resumen de todos los ensayos efectuados en los epígrafes precedentes, podemos establecer como definitivo el siguiente «procedimiento operatorio»:

«Al problema que contiene el ferricianuro, dispuesto en un vaso de precipitados, se añaden sucesivamente: 25 ml de NaOH 4 M, la cantidad necesaria de agua para que el volumen final sea de unos 100 ml y, finalmente, 40 ml de ioduro potásico 1 M. Inmediatamente se introducen en el vaso los electrodos del potenciómetro y se valora con perclorato o nitrato mercurioso poco ácido, con vigorosa agitación mecánica durante el transcurso de la valoración. En las proximidades del punto final (valor del potencial ≈ 100 mv), conviene añadir la sal mercuriosa poco a poco, esperando la estabilización del potencial antes de efectuar nueva adición de reactivo. La valoración debe hacerse a la temperatura ambiente. Si se emplea indicador, deben añadirse unas 5 gotas de la forma parcialmente oxidada de difenilaminsulfonato bórico».

TABLA XI

- Soluciones: 1. Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,975$.
2. Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,020$.

Ml. de ferricianuro 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de ferricianuro 0,1000 N encontrados		Diferencia % (con indicador)
	Potenciométricamente	Con indicador	
4,88	4,85	4,90	+0,4
9,75,	9,74	9,78	+0,3
14,63	14,58	14,70	+0,17
19,50	19,48	19,53	+0,2
24,38	24,38	24,48	+0,4
29,25	29,30	29,30	+0,17

Curva de valoración potenciométrica: En la figura 4 se dibuja una curva típica de esta valoración en la que se aprecia el salto de potencial y las variaciones del mismo de acuerdo con los datos experimentales relacionados en la tabla XII. Esta curva puede tener

ligeras variaciones al modificarse el medio en el que se realiza la valoración (pH o presencia de concentración abundante de sales extrañas—nitratos, sulfatos, etc.—). No se dibujan estas curvas porque aparte de que nada aportan respecto a la valoración y proceso químico, realmente, el método potenciométrico nos ha servido más bien como indicador del punto final que como un estudio de la físico-química del proceso que tiene lugar.

De los datos de la tabla XII y de la observación de la figura 4 se deduce que el punto de equivalencia se encuentra en las proximidades de 0,0 v que corresponden a un gasto de 9,57 ml de perclorato mercurioso.

TABLA XII

Soluciones: 1. Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,974$.

2. Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 1,020$.

Se valoran 10 ml de ferricianuro equivalentes a 9,74 ml 0,1000 N.

VARIACIONES DEL POTENCIAL

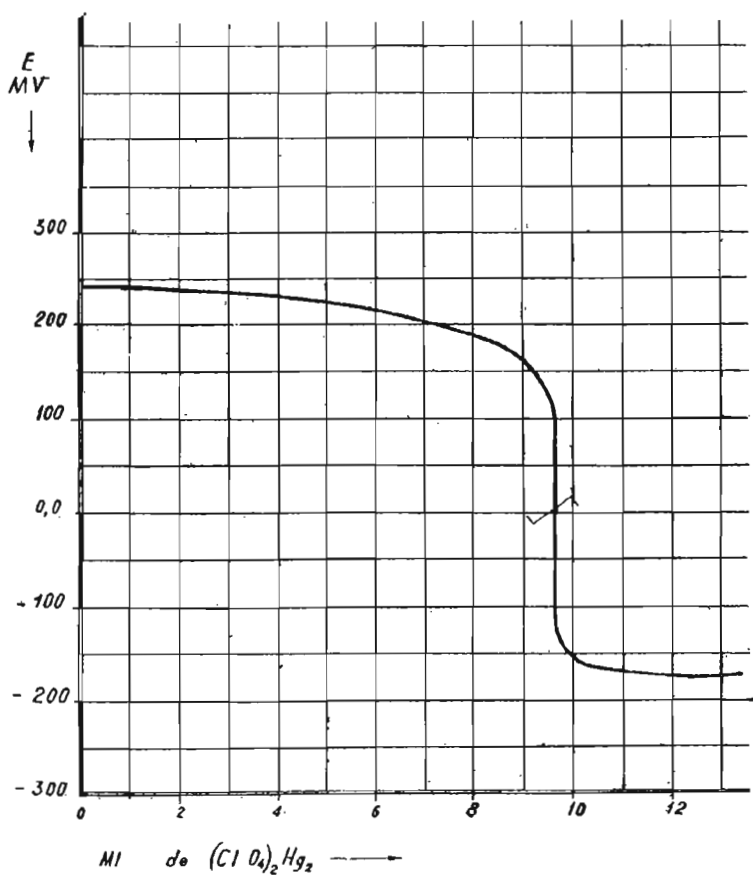
Ml. de perclorato mercurioso añadidos	Potencial en mv contra E. N. C.	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	segunda dif.
0,0	+240		
2,0	+235	2,5	
4,0	+230	2,5	
6,0	+210	10	
8,0	+190	10	
9,0	+160	30	
9,3	+140	67	
9,4	+130	100	
9,5	+100	300	— 200
9,55	+ 75	500	—3.000
9,60	—100	Máx. ← 3.500	3.000
9,70	—130	300	200
9,80	—140	100	
10,00	—160	10	
12,00	—170	5	

Ml. de ferricianuro 0,1000 N puestos..... 9,74

» » » » encontrados.... 9,76

Diferencia por ciento = + 0,2,

VALORACION DE 10 ml DE $\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{K}_3$ 0,1N ($f = 0,974$) CON
 $(\text{ClO}_4)_2 \text{Hg}_2$ 0,1N ($f = 1,020$)



FERRICIANURO PUESTO = 9,74 ml 0,1000 N
 " ENCONTRADO 9,76 ml. "
 DIFERENCIA % = + 0,2

Figura 4

CAPITULO II.—VALORACIONES POR RETROCESO

VALORACION DE SALES CROMICAS, ARSENITOS, PEROXIDO DE
HIDROGENO E HIDRACIDA

Determinadas las condiciones óptimas en las que una sal mercuriosa reduce cuantitativamente el ión ferricianuro, el procedimiento puede ser aplicado a la determinación por retroceso de aquellas substancias que son oxidadas por el citado ión ferricianuro en medio alcalino, adicionando un exceso del mismo y valorando posteriormente este exceso por nuestro método.

Estas valoraciones indirectas, aparte de su propio interés, nos servirían de comprobación definitiva de la bondad del proceso que proponemos.

Hemos procedido al estudio de la valoración de sales crómicas, arseniosas, peróxido de hidrógeno e hidracina. En cada caso se han determinado las condiciones de alcalinidad y temperatura en las que la respectiva substancia es oxidada cuantitativamente por el ferricianuro; posteriormente, en todos los casos se valora a la temperatura ambiente y alcalinidad adecuada el exceso de ferricianuro con la solución de perclorato o nitrato mercurioso valorado.

1. *Valoración de sales crómicas*

El primer intento de oxidación de sales crómicas en medio alcalino, con fines analíticos, mediante el ferricianuro potásico, se debe a Bollenbach y Luchmann (51). El cromato formado lo pre-

cipitan con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y valoran el ferrocianuro formado en la reacción por permanganimetría, en medio ácido, según el método de Haen. Posteriormente, F. L. Hahn (52) verifica una determinación directa de la sal crómica con ferricianuro en medio fuertemente alcalino y caliente. Encuentra, sin embargo, que la reacción es lenta y propone la adición de un poco sal taliosa como acelerador de la reacción. C. del Fresno y L. Valdés (34) intentan efectuar una valoración sucesiva de vanadio tetravalente y de sulfato crómico en medio alcalino con ferricianuro potásico, pero no encuentran resultados cuantitativos. La falta de referencias posteriores a la utilización de este medio de oxidación de sales crómicas, probablemente se deba a que, merced al trabajo citado de Hahn (52), la reacción se ha considerado demasiado lenta, además de la facilidad con que las citadas sales de cromo trivalente son oxidadas en medio básico por persulfatos o peróxidos alcalinos.

Ferricianuro y cromo trivalente reaccionan en medio básico de acuerdo con la ecuación:



De aquí se deduce que es necesaria una concentración fuerte de NaOH para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, aunque también se puede aumentar simultáneamente la concentración de ferricianuro.

Ahora bien, una concentración excesiva de NaOH podría descomponer el ferricianuro según la reacción:



El ión CN^- formado, al ser oxidado por el ferricianuro no alterado, haría que la descomposición de este último progresase.

La temperatura favorece esta oxidación del cromo, pero tampoco conviene que se alcance la temperatura de ebullición, ya que entonces también se descompondría el ferricianuro, conforme ya demostró Kasner (26).

En la figura 5 se representan gráficamente los potenciales de los sistemas $\text{Cr}^{6+} / \text{Cr}^{3+}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en función del pH. Se observa que si bien en medio ácido el dicromato es más oxidante que el ferricianuro hasta el punto de que es posible en dicho medio valorar ferrocianuros con dicromato potásico (53), en medio alcalino ocurre el proceso contrario, y en este caso la diferencia de potenciales entre ambos sistemas es suficientemente grande como para permitir una oxidación cuantitativa de un cromito a cromato por el ión ferricianuro.

En nuestras determinaciones hemos comprobado que la citada oxidación del Cr^{3+} tiene lugar casi instantáneamente, incluso a temperatura ambiente, cuando se añade un exceso moderado de ferricianuro y se alcaliniza la solución hasta hacerla aproximadamente molar en NaOH.

Como punto de partida hemos utilizado una solución 0,1000 N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ preparada a partir de la sal purísima Merck, seca la previamente a 130°C hasta peso constante, la que reducimos a Cr^{3+} con alcohol etílico en medio ácido.

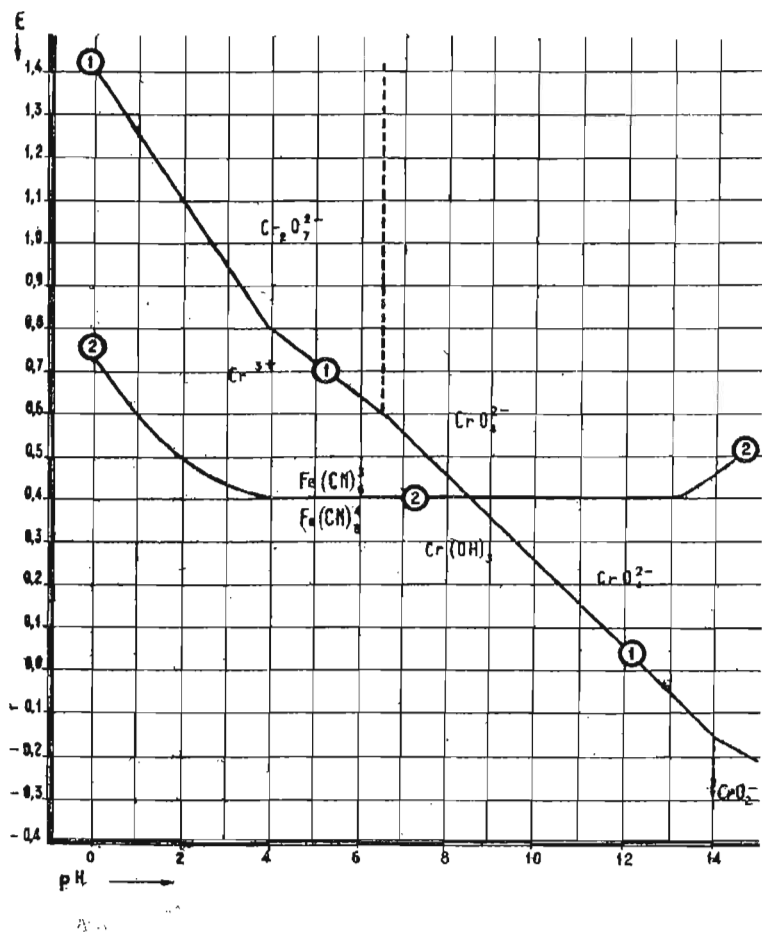
Procedimiento: Volúmenes variables de la disolución 0,1000 N de dicromato se disponen en vasos de precipitados de 300 ml; se añaden de 10 a 20 ml de ClH (1:1) y otros de 10 ml de alcohol etílico absoluto puro. Se calienta hasta la reducción total del dicromato y expulsión del exceso de alcohol y del aldehído originado en la reducción según:



Se añade ahora, poco a poco, NaOH 4 M hasta persistencia de precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, más un exceso de 25 ml, con lo que el precipitado se disuelve para formar el cromito, de color verde intenso:



Se añade a continuación un exceso moderado de ferricianuro po-



① SISTEMA. Cr⁶⁺/Cr³⁺

② SISTEMA. Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻

Figura 5

tásico 0,1 N valorado, con lo que la oxidación del cromito es inmediata, quedando el líquido perfectamente amarillo:



Se adicionan 40 ml de IK molar, se completa a 100 ml con agua destilada y se valora con perclorato mercurioso 0,1 N el exceso añadido de ferricianuro, determinando potenciométricamente el punto final. Aquí no va bien el indicador difenilaminsulfonato de bario porque el color amarillo del cromato interfiere la neta percepción del viraje.

En la tabla XIII figuran los resultados obtenidos; en la XIV las variaciones del potencial y en la figura 6 la curva de valoración:

TABLA XIII

- Soluciones:* 1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,982$.
2. —Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 0,952$.
3.—Dicromato potásico 0,1000 N.

El volumen de dicromato hallado será la diferencia entre los ml de ferricianuro 0,1000 N puesto y los de perclorato mercurioso 0,1000 N gastados.

Ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1000 N puestos	Ml. de ferricianuro 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,1000 N (corregidos) gastados	Ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ encontrados	Diferencia %
5,00	19,64	14,66	4,98	-0,4
10,00	19,64	9,62	10,02	+0,2
15,00	19,64	4,67	14,97	-0,2
20,00	24,55	4,57	19,98	-0,1
25,00	34,36	9,43	24,93	-0,3
30,00	34,36	4,57	29,79	-0,7

Como se puede observar, los resultados obtenidos son satisfactorios.

TABLA XIV

VARIACIONES DEL POTENCIAL EN LA VALORACION SEGUNDA DE LA TABLA XIII

Ml. de perclorato mercurioso 0,0952 N añadidos	Potencial en mv contra E. N. C.	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0,0	280	
2,0	255	12,5
4,0	235	10
6,0	215	10
8,0	190	12,5
9,0	160	30
10,0	110	50
10,05	90	600
10,15	- 40	2.600 ← Máx.
10,20	- 60	400
10,50	-100	133
11,0	-130	60
12,0	-160	30
13,0	-170	10

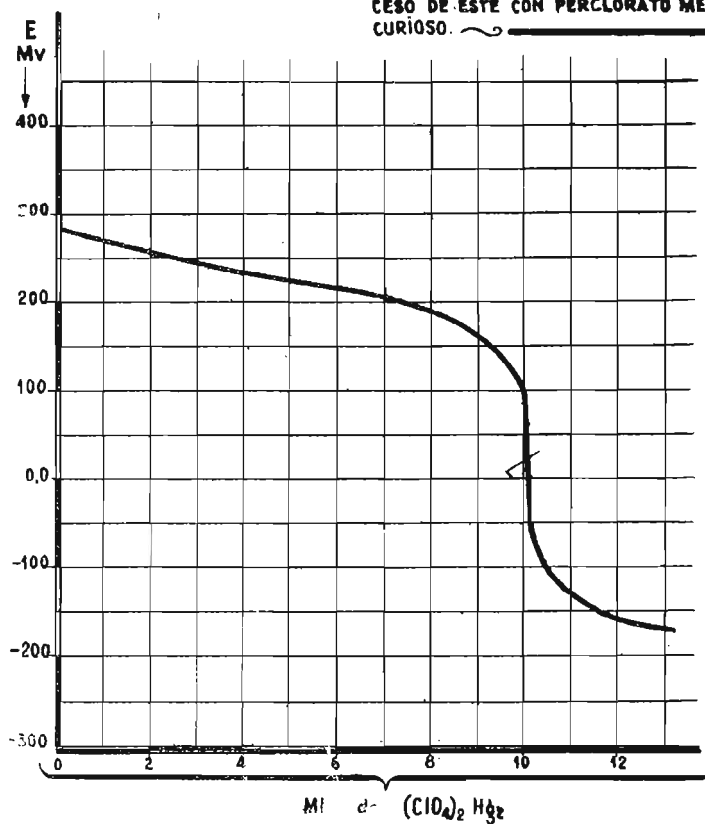
El punto de equivalencia corresponde a un gasto de 10,10 ml de perclorato, equivalentes a 9,62 ml 0,1000 N.

2. Valoración de arsenitos

La oxidación de arsénico trivalente en medio alcalino mediante el ferricianuro potásico con fines analíticos, fué propuesta por vez primera por Palmer (54). Utiliza un medio fuertemente alcalino de hidróxido sódico y emplea unas cinco veces la cantidad teórica necesaria de ferricianuro potásico; después de la oxidación hace la solución amoniacal, precipita el arseniato con mixtura magnésiana, filtra y valora el ferrocianuro por permanganimetría según Haen.

C. del Fresno y L. Valdés (55) simplifican notablemente el pro-

VALORACION DE SAL CRÓNICA POR
OXIDACION CON FERRICIANURO EN
EXCESO Y DETERMINACION POR REDUC-
CESO DE ÉSTE CON PERCLORATO MER-
CURIOSO.



Cr^{3+} puesto 10 ml 0,1000 N

Cr^{3+} encontrado 10,02 ml 0,1000 N

Diferencia % = + 0,2

Figura 6

ceso: en medio muy alcalino (25 % de NaOH) y a 70°C de temperatura, valoran directamente arsenitos con ferricianuro potásico standard. El punto final lo determinan potenciométricamente.

H. Willard y G. D. Manalo (43) tratan el arsénico con exceso de ferricianuro en medio básico de hidróxido sódico 3 N; calientan a 90°C y después, en frío, valoran el exceso de ferricianuro con sulfato de vanadilo, fuera del contacto del aire. Emplean diversos derivados de la difenilamina como indicadores del punto final.

Los iones ferricianuro y arsenito, reaccionan en medio básico de acuerdo con la ecuación:



La oxidación del arsenito se encuentra favorecida por el aumento de la alcalinidad y de la temperatura, pero no conviene un exceso de ambas para evitar la descomposición del ferricianuro, conforme ya se dijo al valorar sales crómicas.

Hemos utilizado solución 0,1 N de arsenito sódico preparada a partir de As_2O_3 Merck puro, por disolución en NaOH diluido. La disolución es valorada iodométricamente en medio alcalino de bicarbonato sódico encontrando un factor de 0,978.

Procedimiento: En distintos vasos de precipitados se disponen volúmenes variables de la disolución de arsenito, se añade un exceso de ferricianuro más 25 ml de NaOH 4 M y se calienta la mezcla en baño de arena cuya temperatura no exceda de 90°C, durante 15 o 20 minutos; se enfría, se añaden el volumen de agua necesario para que el volumen final sea de 100 ml, y 40 ml de 1K molar. Se valora el exceso de ferricianuro con perclorato mercurioso conforme al procedimiento conocido.

En la tabla XV figuran los resultados obtenidos, en la XVI las variaciones del potencial, y en la figura 7 la curva de valoración potenciométrica.

TABLA XV

- Soluciones: 1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,982$.
 2.—Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 0,952$.
 3.—Arsenito sódico 0,1 de $f = 0,978$.

El volumen de arsenito encontrado será la diferencia entre los ml de ferricianuro 0,1000 N puestos y los de sal mercuriosa gastados.

Ml. de arsenito 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de ferricianuro 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de perclorato 0,1000 N (corregidos) gastados	Ml. de arseniato 0,1000 N encontrados	Diferencia %
4,89	9,82	4,95	4,87	-0,4
9,78	19,64	9,81	9,83	+0,5
14,67	19,64	4,95	14,69	+0,1
19,56	29,46	9,83	19,63	+0,3
24,45	29,46	5,03	24,43	-0,1
29,34	39,28	9,99	29,29	-0,2

Los resultados que se obtienen son excelentes.

TABLA XVI

Valoración de 20 ml de arsenito sódico 0,1 N ($f = 0,978$) por adición de 30 ml, de ferricianuro potásico 0,1 N ($f = 0,982$) y determinación del exceso de ferricianuro con perclorato mercurioso 0,1 N ($f = 0,952$).

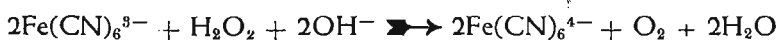
VARIACIONES DEL POTENCIAL

Ml. de perclorato mercurioso añadidos	Potencial en mv contra E. N. C.	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0,0	250	5
2,0	240	5
4,0	230	5
6,0	220	10
8,0	200	32,5
10,0	135	100
10,1	125	130
10,2	112	250
10,25	100	1.000
10,30	50	5.333 ← Máx.
10,33	-110	300
10,40	-140	25
11,00	-155	5
12,00	-160	

El punto de equivalencia corresponde a un gasto de 10,31 ml de perclorato 0,952 N equivalente a 9,82 ml 0,1000 N.

3. Valoración de peróxido de hidrógeno

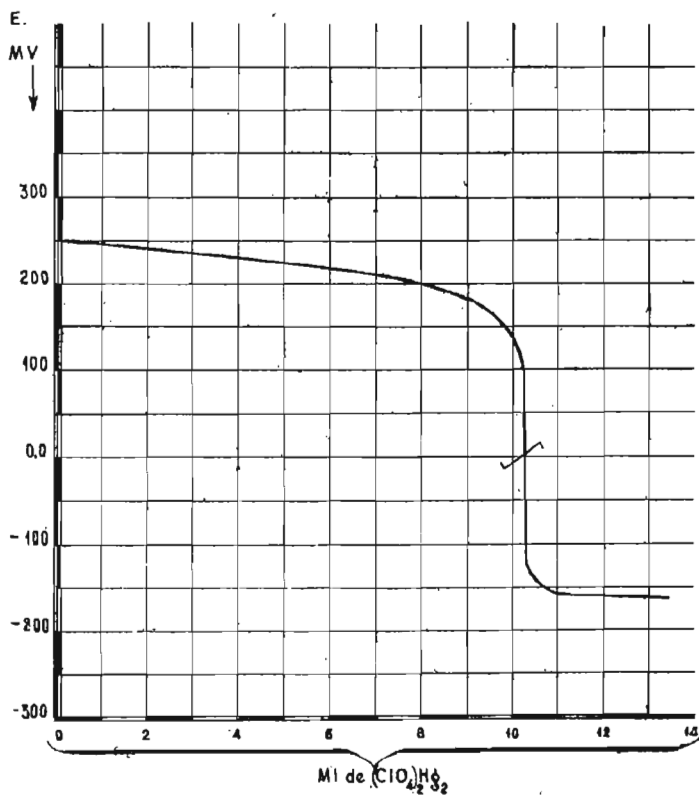
En medio suficientemente alcalino, el peróxido de hidrógeno reacciona con el ión ferricianuro, reduciéndose y liberando oxígeno elemental:



Willard y Manalo (43) aprovechan esta reacción para efectuar una valoración del ferricianuro con agua oxigenada.

Nosotros procedemos a la inversa: añadimos un exceso de ferricianuro al volumen de peróxido en medio aproximadamente 3 a 4 M en NaOH: calentamos suavemente, agitando, para favorecer el desprendimiento de oxígeno; enfriamos, diluimos conve-

VALORACION DE ARSENITO SÓDICO POR OXIDACIÓN
CON FERRICIANURO EN EXCESO Y DETERMINACION DE
ESTE CON $(\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$



Arsenito puesto : 19,56 ml 0.1000 N
 " encontrado 19,63 " "
 Diferencia % = +0,3

Figura 7

nientemente con agua; hacemos la solución aproximadamente 0,4 M en IK y valoramos con $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ como corrientemente.

Hemos preparado una solución 0,1 N de H_2O_2 a partir de otra reactivo de 40 volúmenes de oxígeno. Preferimos expresar los resultados en normalidades en lugar de en volúmenes de oxígeno, como corrientemente se hace, por facilidad de expresión y de cálculo.

Se ha valorado contra MnO_4K 0,1 N y orto-fenantrolina-ferrosa como indicador, y iodométricamente por oxidación de ioduro potásico a iodo, catalizando la reacción con molibdato amónico y valorando el iodo con tiosulfato (56). Se encuentra como promedio un factor igual a 0,932.

Procedimiento: Se disponen, en vasos distintos, volúmenes de ferricianuro 0,1 N más que suficientes para oxidar el agua oxigenada que se añadira después. A continuación, 25 ml de NaOH 4 M y el problema conteniendo el peróxido. Se calienta suavemente a $70-80^\circ$ y se agita hasta que cese el desprendimiento gaseoso. Se enfría; se añade agua suficiente para que el volumen final sea de 100 ml y, después, 40 ml de IK, valorando, finalmente, con perclorato mercurioso.

En la tabla XVII figuran los resultados obtenidos.

TABLA XVII

- Soluciones:*
1. Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,982$
 2. Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 0,952$
 3. Agua oxigenada 0,1 N de $f = 0,932$

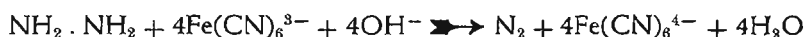
Como siempre, el volumen de H_2O_2 encontrado será la diferencia entre los ml de ferricianuro 0,1000 N puestos y los de perclorato 0,1000 N gastados.

Ml. de H ₂ O ₂ 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de ferricianuro 0,1000 N. (corregidos) puestos	Ml. de perclorato 0,1000 N (corregidos) gastados	Ml. de H ₂ O ₂ 0,1000 N encontrados	Diferencia %
4,66	9,82	5,19	4,63	-0,6
9,32	19,64	10,35	9,29	-0,6
13,98	19,54	5,62	14,02	+0,3
18,60	29,46	10,76	18,70	+0,5
23,30	29,46	6,19	23,27	-0,1
27,96	39,28	11,43	27,85	+0,2

Los resultados obtenidos son satisfactorios.

4. Valoración de hidracina

En medio básico la hidracina es oxidada por el ferricianuro desprendiéndose nitrógeno, de acuerdo con la ecuación:



Basados en la reacción anterior se encuentran en la bibliografía dos métodos, principalmente, de valoración de la hidracina.

El primero se debe a Dernbaets y Mehling (57) que valoran la hidracina y sus sales adicionando un exceso de ferricianuro al problema alcalinizado con NaOH, y determinan el ferricianuro formado por valoración con sulfato cérico, previa acidulación con ClH, utilizando Cl₃Fe como indicador. Este método no parece muy seguro, pues la oxidación de la hidracina no es completa si no se añade suficiente ferricianuro y, por otra parte, un gran exceso de éste perturba la apreciación del punto final en la posterior valoración con sulfato cérico.

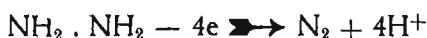
El segundo lo emplean Willard y Manalo (43), los que añaden a una disolución de sulfato de hidracina en medio 2 a 3 M de

NaOH, un exceso de ferricianuro standard, cuyo exceso determinan por valoración con sulfato de vanadilo fuera del contacto del aire.

Nosotros operamos en medio básico más diluído (1 M. en NaOH) con lo que se evita la posible oxidación de la hidracina por el oxígeno atmosférico que puede tener lugar a un pH elevado, hecho constatado por varios autores (58). En este medio, la oxidación de la base es más lenta, pero se puede acelerar por agitación o suave calefacción a 50-60°C. El exceso de ferricianuro no reducido lo determinaremos con $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$, lo que permite efectuar la valoración en el medio ambiente.

Se ha partido de una solución de hidrato de hidracina: $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Schering, de un 50 % de riqueza y de una $d = 1,02$. Se ha preparado una solución 0,1 N a partir de la anterior, teniendo en cuenta que el equivalente de la hidracina es 1/4 de su molecular de acuerdo con la ecuación de oxidación:



Por consiguiente, el volumen necesario de la citada disolución para preparar 1 litro de otra 0,1 N sería, siendo 50 el peso molecular de hidracina,

$$V = \frac{50 \times 0,1 \times 2}{4 \times 1,02} = 2,45 \text{ ml}$$

La solución se valora iodométricamente, por el método de Bray y Cuy (59). A volúmenes determinados de la solución se añade un exceso grande de iodo 0,1 N de factor conocido e inmediatamente un ligero exceso de NaOH 2 N. Al cabo de 2 minutos, se acidifica con ClH y se valora el exceso de iodo con tiosulfato. Se encuentra un factor igual a 0,950, como promedio de tres determinaciones.

Procedimiento nuestro: A volúmenes distintos de la solución de hidracina se añade por lo menos un volumen doble de ferricianuro 0,1 N, y a continuación se añade igual cantidad de NaOH 2 N, Se agita y, si acaso, se calienta nuevamente a 60°C.

Cuando dejen de desprenderse burbujas de nitrógeno, se deja enfriar, se añaden 40 ml de IK M, la cantidad suficiente de agua para que el volumen final sea 100 ml y se valora por retroceso con $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,1 N por el procedimiento conocido.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

- Soluciones.* 1. Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 0,982$.
 2. Perclorato mercurioso 0,1 N de $f = 0,952$
 3. Hidrato de hidracina 0,1 N de $f = 0,950$

Ml. de hidracina 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de ferricianuro 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,1000 N (corregidos) gastados	Ml. de hidracina 0,1000 N encontrados	Diferencia %
4,75	19,64	14,92	4,72	-0,6
9,50	19,64	10,64	9,48	-0,2
14,25	29,46	15,17	14,29	+0,3
19,00	29,46	10,38	19,08	+0,4
23,75	39,28	15,47	23,81	+0,2
28,50	39,28	10,88	28,40	-0,4

Los resultados que se obtienen son correctos.

SEGUNDA PARTE

NUEVAS VOLUMETRIAS DE PRECIPITACION DE LAS SALES MERCURIOSAS, COMO $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$, UTILIZANDO INDICADORES DE ADSORCION Y DE OXIADSORCION

CAPITULO III.—Antecedentes.—Estabilización del $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$.—Ensayos preliminares.—Consecuencias.

En la primera parte de esta memoria hemos aprovechado la dismutación que el ión mercurioso experimenta en medio alcalino, enlazado con un fenómeno de exaltación del carácter reductor de dicho ión, para utilizarle como reactivo reductimétrico en medio básico.

En esta segunda parte, por el contrario, evitamos la dismutación de una sal mercuriosa típicamente considerada como inestable, el $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$, y logramos así conseguir unas volumetrías de precipitación en las que, por vez primera, se utilizan indicadores de adsorción y de oxiadsorción para revelar el punto final de la citada volumetría.

La valoración de una sal mercuriosa por el método de Fajans (60) queda limitada, hasta la fecha, casi exclusivamente, al empleo de cloruros o bromuros como agentes precipitantes, o bien a la valoración de estos haluros con una sal mercuriosa, generalmente nitrato. Diversos indicadores de adsorción han sido propuestos para estas volumetrías:

R. Bursteín (61) emplea la alizarina S como indicador de ad-

sorción en la valoración de bromuros con nitrato mercurioso.

L. V. Zombory (62) recomienda el uso del azul de bromofenol o la púrpura de bromocresol en la determinación de Cl^- o Br^- con Hg_2^{2+} , y a la inversa. Posteriormente, el mismo autor en colaboración con L. Pollak (63), estudia el rojo de clorofenol y el verde de bromocresol en las citadas valoraciones.

Kolthoff y Larson (64) hacen un detallado estudio de la valoración de Cl^- y Br^- con nitrato mercurioso usando el azul de bromofenol como indicador de adsorción. W. Pugh (47) estudia el mismo proceso, pero empleando perclorato mercurioso.

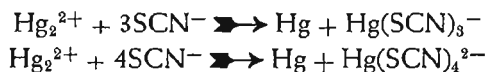
Kocsis y Pollak (65) emplean eosina, violeta de formilo, azul de bromofenol o de bromocresol en la determinación de oxalatos con nitrato mercurioso.

Recientemente, F. Sierra y J. A. Sánchez (66) utilizan los sistemas de oxiadsorción Fe^{3+} —ortotolidina, Fe^{3+} —bencidina y Fe^{3+} —ortodianisidina en la valoración de Br^- y Cl^- con nitrato mercurioso y a la inversa.

No se encuentra en la literatura ninguna referencia a la posible valoración de SCN^- y Hg_2^{2+} en volumetría de precipitación tipo Fajans. Probablemente esta ausencia de antecedentes se deba al hecho de que la sal mercuriosa se dismuta, como es sabido, al tratarse con un tiocianato alcalino, dando un precipitado gris ne-gruzco de mercurio metálico, según:



o bien, con exceso de tiocianato:

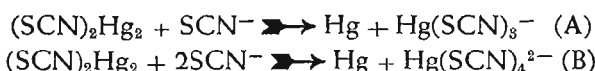


Por otra parte, los diversos métodos propuestos para preparar tiocianato mercurioso se han considerado como dudosos (67).

Como ya se ha dicho en la introducción de esta memoria, F. Burriel y F. Lucena en un trabajo reciente (10) establecen las

condiciones en las que es posible precipitar $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ sin que el precipitado se dismute, y derivan de su estudio un interesante método volumétrico de valoración de sales mercuriosas, y mercurícas semejantes al clásico de Volhard para la determinación de Ag^+ o Hg^{2+} .

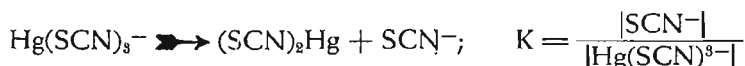
En efecto, el tiocianato mercurioso puede dismutarse por la acción del SCN^- según las reacciones siguientes:



Las constantes de dismutación respectivas serían:

$$K_1 = \frac{|\text{Hg}(\text{SCN})_3^-|}{|\text{SCN}^-|}; \quad K_2 = \frac{|\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}|}{|\text{SCN}^-|^2}$$

Se observa que K_1 es la inversa de la constante del siguiente equilibrio:



Esta constante según los datos recopilados en los textos (68) vale:

$$K = 10^{-1,7}; \text{ luego, } K_1 = \frac{1}{10^{-1,7}} = 10^{1,7} = 50$$

K_2 ha sido calculada por F. Burriel y F. Lucena en trabajo independiente (69) al citado antes y encuentran un valor.

$$K_2 = 3,1$$

Así pues, habrá dismutación cuando en la reacción (A): las concentraciones de $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ y de SCN^- sean tales que su relación:

$$\frac{|\text{Hg}(\text{SCN})_3^-|}{|\text{SCN}^-|} < 50, \text{ y no habrá dismutación si } \frac{|\text{Hg}(\text{SCN})_3^-|}{|\text{SCN}^-|} > 50$$

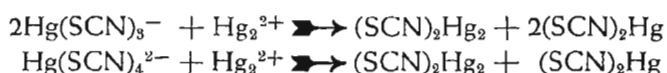
En cuanto a la reacción (B), habrá o no dismutación según que $K_2 < 3,1$, o que $K_2 > 3,1$ respectivamente.

En resumen, en ambos casos la dismutación quedará evitada y se logrará la estabilización del $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ si la precipitación de éste se efectúa de tal manera que se consiga, en general, una concentración mínima de tiocianato y la mayor posible del complejo tiocianomercuríco correspondiente.

Naturalmente la estabilización del $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ será más fácil y estará comprendida dentro de más amplios límites cuando se opere en presencia del complejo mercuríco $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ que del $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$.

En cualquier caso, se logrará un precipitado estable de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ efectuando la precipitación con cualquiera de los mercuritiocianatos citados en lugar de hacerla directamente con tiocianato.

Las reacciones serán:



En efecto, si a una solución de una sal mercuriosa, se añade otra de mercuritiocianato potásico se obtiene un voluminoso precipitado blanco, mezcla de los dos tiocianatos de ambas valencias del mercurio.

Esto está de acuerdo con el hecho consignado por Treadwell (70) de que el filtrado del precipitado obtenido al tratar con un tiocianato alcalino una sal mercuriosa, produce $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ al añadirle nueva sal mercuriosa. Indudablemente, dicho filtrado contenía un complejo mercuritiocianíco originado en la dismutación del mercurioso.

La única precaución que hay que tomar es que la solución del complejo mercuríco no contenga un exceso de SCN^- , en cuyo caso, junto al precipitado blanco de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ se obtendría otro también gris de mercurio metálico (reacciones (A) y (B)). Sin duda por haber

operado con un reactivo mercuritiocianico, que contenía exceso de SCN^- es por lo que, en algunos trabajos, se observa que tratando una sal mercuriosa con $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ se obtiene un precipitado gris negruzco (71).

El mejor reactivo para nuestro caso es el que se obtiene saturando una solución de SCNK con $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$, y aunque probablemente la solución así obtenida contendría el complejo $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$, puede existir asimismo un equilibrio entre este complejo y el $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$. En todo caso, el reactivo así obtenido tendrá la misma concentración en SCN^- , utilizable en la precipitación, que la que poseyera la solución de SCNK de que se partió. Para las reacciones correspondientes, consideraremos que el reactivo está constituido por $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, que es la fórmula más corrientemente admitida.

Hemos comprobado que es conveniente utilizar $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ recién precipitado. La sal obtenida hace tiempo (envejecida) tarda en reaccionar con el SCNK.

Preparación y valoración del reactivo $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 0,1 N.—A 150 ml de $\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ M acidulados con 5 ml de SO_4H_2 concentrado y diluidos con agua a 300 ml se añade solución de SCNK. El precipitado se lava con agua destilada fría, por decantación, hasta que las aguas de lavado no den ya reacción ácida. Una vez bien lavado, se añade este precipitado a 2 litros de solución 0,1 N de SCNK.

El precipitado se disolverá en su mayor parte, pero debe quedar un exceso insoluble (saturación).

Se filtra y se tiene ya dispuesto el reactivo $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 0,1 N. Puede evitarse la filtración de un volumen tan grande, tratando el precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ con un volumen menor de una solución más concentrada proporcionalmente, de SCNK (por ejemplo, por 500 ml de SCNK 0,4 N) y diluyendo a 2 litros, después de la filtración.

Valoración de reactivo,—El reactivo puede valorarse: a) Con una disolución mercúrica tipo 0,1 N, obtenida por disolución de la cantidad estequiométrica de HgO puro o de Hg bidestilado,

por método análogo al de Volhard, y utilizando alumbre férrico como indicador (72).

b) Con nitrato o perclorato mercurioso 0,1 N, según el método de Burriel y Lucena (10) (24) (69).

c) Con disolución de NO_3Ag 0,1 N, valorada contra ClNa tipo, por el conocido método de Volhard, igual que si se tratara de SCNK solo.

Si se valora el SNCK 0,1 con el mismo NO_3Ag antes y después de saturarle de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ se encuentra, sensiblemente, el mismo factor.

Poder absorbente del $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$: Establecidas ya las condiciones en las que precipita tiocianato mercurioso y demostrada por Burriel y Lucena (10) la estequiometría de la reacción:



intentamos comprobar si, análogamente a lo que sucede con los precipitados de cloruro o bromuro mercurioso, el de tiocianato absorbe también los indicadores que han sido utilizados para las clásicas mercurimetrías tipo Fajans con Cl^- o Br^- .

Ensayos preliminares: 1.—A 10 ml de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 0,1 N, diluidos hasta 100 ml con agua, se añaden 6 gotas de azul de bromofenol al 0,1 % y, poco a poco, y con agitación constante, $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$ 0,1 N. Se obtiene un voluminoso precipitado blanco que, una vez sobrepasado el punto de equivalencia, coagula totalmente y vira al color lila, exactamente igual que el viraje obtenido en las mercurimetrías de adsorción de cloruros y bromuros con el citado indicador.

El precipitado violeta permanece de este color aun cuando se lave repetidamente. Operando a la inversa, el precipitado es ya violeta una vez formado, no apreciándose viraje aunque se añada un exceso de mercuritiocianato.

2.—Empleando la alizarina S como indicador se obtienen los siguientes resultados: Si se añade la solución mercuriosa sobre el

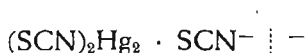
mercuritiocianato se logra un viraje del blanco rosado débil al color lila en el punto de equivalencia, quedando el precipitado teñido de dicho color. Operando a la inversa, es decir, añadiendo sobre la sal mercuriosa el reactivo precipitante, el viraje es del rosa al amarillo claro; pero este último cambio, aunque no es muy neto, presenta la ventaja de que permite valorar el ión mercurioso con tiocianato, hecho notable, ya que, según Burstein (61), que le utilizó por vez primera en la valoración de Br^- con Hg_2^{2+} , no es apto para dicha valoración inversa.

3.—Un intento de empleo del rojo Congo en solución acuosa al 0,2 % como indicador, de manera análoga a la propuesta por Mehrotra (73) para valoraciones argentométricas de haluros y tiocianatos, no dió resultados satisfactorios. Hay ligeros cambios de color poco perceptibles, generalmente al rosa azulado, tanto más azul cuanto más ácido es el medio.

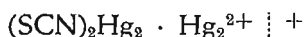
Los ensayos precedentes demuestran, como era de esperar, que el tiocianato mercurioso presenta propiedades adsorbentes análogas a las que manifiestan los haluros de plata o de mercurio monovalente.

El cambio de color experimentado por el indicador obedece a la deformación iónica originada por un intercambio en la adsorción de los iones, de acuerdo con las ideas clásicas de Fajans (60) (74) (75) (76), ampliadas posteriormente por Kolthoff (64) (77).

Aplicando a la valoración de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con Hg_2^{2+} las hipótesis de Fajans para explicar la acción de los indicadores en volumetrías de precipitación tendrían lugar, en este caso, los fenómenos siguientes: El precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ adsorbería los iones SCN^- , obteniéndose unas micelas cargadas negativamente:



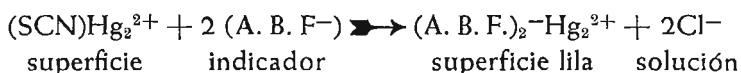
Un ligero exceso de ión mercurioso desplazaría el anión adsorbido para quedar el catión retenido, a su vez, por red cristalina de la sal, obteniéndose ahora unas micelas positivamente cargadas:



Estas micelas son las que adsorberían la parte negativa (aniónica) del colorante indicador, provocándose una intensa deformación iónica y, en consecuencia, un cambio de color.

Parecida es la explicación que da Kolthoff (64) a la acción del azul de bromofenol en la valoración de Cl^- o Br^- con una sal mercuriosa, y que, aplicándola a nuestro caso, se tendría:

El cambio de color sería debido, simplemente, a un intercambio entre los iones SCN^- de la red externa del precipitado y los iones negativos del colorante. Expresando estos, en el caso del azul de bromofenol, por (A. B. F⁻), la reacción de intercambios sería:



Acción de los indicadores de oxiadsorción sobre el $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$: Hace algunos años, unos trabajos de los Profesores españoles Sierra y Burriel (78) (79) (80) respecto al empleo de la bencidina como indicador en diversas argentometrías, constituyeron el punto de partida para el desarrollo de unos indicadores denominados de «oxiadsorción» por los autores, ya que en ellos se conjuga un proceso rédox simultáneamente con otro de adsorción.

Recientemente han sido empleados diversos sistemas de oxiadsorción por Burriel y colaboradores en la valoración de Ba^{2+} con SO_4^{2-} (81), y por Sierra y colaboradores en la argentometrías de haluros (82) (83) y en las ya citadas (66) mercurimetrías de cloruros y bromuros.

F. Burriel incorpora estos indicadores en un extenso trabajo sobre «Indicadores de adsorción en volumetrías de precipitación» (84).

En estos sistemas se utiliza generalmente, como indicador una base aminada (bencidina, tolidina, dianisidina) que es oxidada bien previamente, o bien en el transcurso de la valoración, a la

forma meroquinoide, que ya actúa como indicador, ya que la base, sin oxidar, no se comporta como tal. Como agentes de oxidación, combinados con el proceso de precipitación, se han empleados los cationes Fe^{3+} , Cu^{2+} , Au^{3+} y el anión vanadato.

La actualidad de estos indicadores y el hecho de que hayan sido propuestos por la Escuela española de Análisis Químico justifica que les hayamos dado singular importancia.

Hemos empleado los siguientes sistemas en los experimentos previos que a continuación detallamos.

1. *Sistemas Fe^{3+} — bases aminaas*: Estos sistemas han sido empleados por F. Sierra y S. Hernández (82) en la valoración de Cl^- , Br^- y I^- con Ag^+ y a la inversa, y por F. Sierra y S. A. Sánchez (66) en la de Cl^- y Br^- con Hg_2^{2+} y a la inversa.

Los resultados obtenidos por nosotros en un intento de valoración de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con Hg_2^{2+} , o al revés, se indican a continuación:

a) *Sistema Fe^{3+} — bencidina: Valoración de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$* : A 10 ml del reactivo 0,1 N diluidos a 100 ml con agua destilada, se añaden 6 gotas de solución de alumbre de hierro al 4 ‰, 3 gotas de solución alcohólica-acética de bencidina (1 g. de la base se disuelve en 100 ml de alcohol etílico más 1 ml de acético glacial) y con agitación constante se añade nitrato o perclorato mercurioso 0,1 N.

Se observan los siguientes fenómenos: Al añadir la sal férrica se origina el consiguiente color rojo de tiocianato férrico; al caer la bencidina se origina en pocos segundos un intenso color azul, que puede ser violáceo si el color anterior era muy rojo.

Al originarse el precipitado de tiocianato mercurioso, éste adsorbe la bencidina y se colorea de azul intenso; la solución es violeta. A medida que prospera la valoración, el precipitado se hace azul verdoso, azul grisáceo, gris violáceo, mientras que la solución se torna casi incolora.

Poco antes del punto de equivalencia, la floculación del precipitado es total en forma de voluminosos copos blancos grisáceos, a veces, con una ligera tonalidad violácea. En el punto de equiva-

lencia hay un viraje al verde-amarillo del conjunto precipitado-solución. Dejando depositar el precipitado, éste se presenta de un color gris claro (o gris azulado, según la cantidad de indicador añadida) y el líquido que sobrenada es de color verde-amarillento, indicando que ha habido una fuerte desadsorción del colorante.

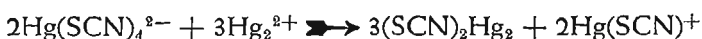
El viraje no es muy neto, y además poco estable; en unos minutos el líquido queda incoloro y el precipitado blanco sucio, ligeramente rosado.

La tonalidad de los colores y la nitidez del cambio final depende más que de la concentración de la base, de la concentración de Fe^{3+} . Por ejemplo, con 2 gotas de la solución de alumbre, el viraje es apenas perceptible, aunque se añadan 6 u 8 gotas de la base.

Operando a la inversa; o sea, valorando mercurioso con el reactivo mercuritiocianato y empleando las mismas cantidades de Fe^{3+} y bencidina que anteriormente, el precipitado blanco obtenido se hace pronto de color rosa carne que bastante antes del punto de equivalencia adquiere tonalidad violeta intensa, la que permanece invariable, sin cambio, aun cuando se sobrepase, con mucho, el punto de equivalencia.

Los resultados son análogos empleando indistintamente nitrato o perclorato mercurioso; si acaso, algo más netos con esta última sal, probablemente por su menor tendencia a hidrolizarse; pero sin duda influyen más en el proceso la acidez, dilución y concentración del sistema indicador que la naturaleza del anión que forma sal con el mercurioso.

El proceso es complicado y su interpretación en este caso no es sencilla por la dificultad que entraña la existencia de diversos complejos de mercurio y de tiocianato que pueden formarse en el transcurso de la valoración. En efecto, no solamente pueden existir los aniones complejos $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ y $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$, sino que incluso cabe la posibilidad de que se forme, aunque sea transitoriamente, el catión complejo $\text{Hg}(\text{SCN})^+$, de acuerdo con la reacción siguiente:



La dificultad es aún mayor si se toma en consideración el hecho de que sin necesidad de adicionar la sal de hierro, aparece ya color azul al iniciarse la valoración, aunque de tonalidad algo más clara que cuando existe Fe^{3+} . Sin embargo, una diferencia notable se encuentra en el proceso de adsorción, según que se emplee o no el catión Fe^{3+} en la valoración de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con Hg_2^{2+} . En el primer caso, hay una variación de color, con desadsorción, en la equivalencia; en el segundo, aun cuando haya adsorción—el precipitado es verde-azulado—, no hay mutación de color ni aun añadiendo un exceso grande de solución mercuriosa, lo que parece una prueba de que el catión Fe^{3+} juega un papel importante en el proceso de adsorción y no se limita al mero hecho de actuar como oxidante de la base a la forma meroquinoide azul.

Tampoco es fácil admitir que el Fe^{3+} pueda oxidar a la bencidina, ya que el potencial del sistema $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ que, de por sí, es inferior al del sistema base oxidada / base reducida, ha de experimentar una lógica disminución por la formación de complejos tiocianicos del catión férrico. Sin duda que aquí intervienen también los iones SCN^- formando complejos con la forma oxidada de la bencidina, complejos ya estudiados por Spacu para otros cationes, por ejemplo, el formado por tiocianato-Cu-bencidina (85), y que tienden a disminuir el potencial de la base y a hacer más factible su oxidación. De otra parte, no se ha de descartar el papel importante que desempeña la adsorción en estos procesos. El incremento del color azul que experimenta el conjunto precipitado-solución, al formarse el precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ y el propio color azul que toma éste, indica que la oxidación de la bencidina se activa por la adsorción y se verifica en la gran superficie micelar del precipitado.

El complejo micelar sería muy complicado y probablemente de la forma: $[(\text{SCN})_2\text{Hg}_2]_n \text{SCN}^-$, $[\text{Fe}^{3+} - \text{bencidina}]^1$.

Un ligero exceso de Hg_2^{2+} destruye el complejo anterior, se originan nuevas micelas del tipo $[(\text{SCN})_2 \text{Hg}_2]_n \text{Hg}_2^{2+}$ y se devuelve al medio el sistema Fe^{3+} -bencidina, explicándose así la desadsorción y el color verde del líquido en el punto de equivalencia. De esta manera, el proceso es típico de oxi-adsorción.

En cuanto a la valoración inversa (mercurioso con mercuritio-cianato) parece ser que la adsorción es tan intensa que los iones SCN^- y $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ no son capaces de eliminar el colorante fuertemente retenido por el precipitado.

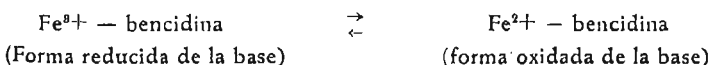
b) *Sistema Fe^{3+} / o-tolidina*: A 10 ml de mercuritio-cianato potásico 0,1 N se añaden las mismas cantidades de agua, alumbre de hierro y solución alcohólica-acetónica de o-tolidina (de la misma concentración que la de bencidina empleada en el ensayo precedente). Se añade lentamente y con agitación constante nitrato o perclorato mercurioso 0,1 N.

Se observan los cambios siguientes: Al añadir la base sobre el líquido más o menos rojo del reactivo con el Fe^{3+} , se obtiene un color verde azulado en pocos segundos, que incluso forma precipitado azul si se añadieron más de tres gotas de o-tolidina.

El precipitado de tiocianato mercurioso es primeramente azul, luego azul grisáceo, que se va aclarando hasta llegar a blanco grisáceo antes de la equivalencia. En este punto hay un claro viraje al color crema barquillo del conjunto precipitado-solución. El primero es ligeramente rosado y la solución es amarilla verdosa; o bien amarilla intensa, dependiendo de la acidez del medio.

El cambio es más neto que con bencidina y se observa una fuerte desadsorción,

¹ El paréntesis $[\text{Fe}^{3+} - \text{bencidina}]$ realmente representa el sistema en equilibrio:



Cuando por haber añadido exceso de base precipitan copos azules, éstos no son obstáculo para la valoración; el precipitado de la sal mercuriosa los retiene y van desapareciendo a medida que avanza la valoración.

Como sucedía con la bencidina, la tonalidad y nitidez del viraje depende en gran manera de la concentración de Fe^{3+} . Con menos de dos gotas de la solución de alumbre el cambio apenas es perceptible. Claro está que tampoco conviene un exceso de sal férrica porque entonces el intenso color rojo del tiocianato férrico puede interferir.

También aquí, como en el sistema anterior, se obtiene ya un color verde claro sin necesidad de añadir catión Fe^{3+} , pero entonces no hay transición de color en la equivalencia, ni sobrepasada ésta con mucho, aunque el precipitado obtenido sea ligeramente verdoso por adsorción del colorante, lo que constituye una prueba más de la importancia del catión adicional en estos sistemas.

A la inversa no hay viraje; si acaso se observa una ligera transición del color rosa carne del precipitado al amarillo crema, pero muy poco neto. Es curioso hacer notar que, en este caso, aunque se añada un exceso de mercuritiocianato sobre una solución que contenía Fe^{3+} no se produce el color rojo del tiocianato férrico, prueba de que este catión ha sido adsorbido totalmente por el precipitado, adsorción que no se realiza en ausencia de la base, o bien que todo él ha sido reducido a ión ferroso.

La explicación de los fenómenos que se producen en este caso es la misma que la dada empleando bencidina, si bien aquí la sensibilidad es mayor como corresponde a la más fácil oxidabilidad de la *o*-tolidina.

c) *Sistema Fe^{3+} / o-dianisidina*: Se utilizan los mismos volúmenes que precedentemente y a la misma concentración. La solución de la base se prepara también como las anteriores.

Los fenómenos observados al valorar $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con Hg_2^{2+} , son: con la base se produce un color verde o verde-violáceo de

oxidación. El precipitado de tiocianato mercurioso adquiere las siguientes tonalidades: verdoso, grisáceo, gris violeta, violeta que se intensifica con la valoración, y en el punto de equivalencia hay una espectacular transición al *violeta brillante*, quedando el precipitado totalmente floculado y el líquido decolorado.

Aquí, al contrario de lo que ocurre con los sistemas anteriores hay adsorción total del sistema colorante en la equivalencia.

También aquí un exceso de base provoca la aparición de copos azules, que no son obstáculo para la valoración.

El proceso inverso (mercurioso más mercuritiocianato) no va bien; el precipitado, que primero es amatista, se hace violeta intenso sin viraje, aunque se sobrepase el punto equivalente.

Lo mismo que sucedía con las bases anteriores, la dianisidina origina ya un color verde sin necesidad de adicionar Fe^{3+} ; pero en este caso, aunque el precipitado, por adsorción, adquiera un color verdoso, no hay transición de color. Si acaso, en la equivalencia, se observa un debil cambio del precipitado a la tonalidad rosa, tonalidad que se intensifica con el tiempo.

El proceso tiene análoga interpretación que la dada por los sistemas anteriores, si bien las características peculiares de la o—dianisidina, probablemente por su mayor complejidad molecular en relación con las bases precedentes, hace que sea fuertemente adsorbida, a medida que se origina su oxidación, adsorción que es completa y total en el punto de equivalencia y que es responsable de la intensificación y brillantez del color violeta que, conjuntamente con una floculación perfecta, se observa en dicho punto equivalente.

Hemos intentado seguir potenciométricamente el proceso con los sistemas Fe^{3+} — bencidina, Fe^{3+} / o—tolidina y Fe^{3+} / o—dianisidina para ver si, la desadsorción con los dos primeros, o la adsorción en el último que tienen lugar en el punto de equivalencia, se acusaban con un aumento o disminución, respectivamente, del potencial rédox del conjunto. Sin embargo, los resultados no

fueron lo suficientemente claros como para consignarlos y establecer conclusiones indudables. Era de preveer este hecho, puesto que aquí, como ya hemos indicado, el proceso es complicado y hay interacciones entre los distintos sistemas rédox puestos en juego: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; forma oxidada/forma reducida de la base; distintos complejos del mercurio con tiocianato; precipitación conjunta de ambos tiocianatos mercurioso y mercúrico, etc., y es natural que no pueda apreciarse un paulatino aumento o disminución del potencial, con su clásico «salto» del mismo en la equivalencia, tal y como ocurre, por ejemplo, en una sencilla volumetría de precipitación de ioduros con ión argéntico.

Y así, se observa en la valoración de mercuritiocianato con ión mercurioso, utilizando el sistema indicador de Fe^{3+}/O — dianisidina, que las sucesivas adiciones de la sal mercuriosa provocan instantáneamente una brusca caída del potencial, que lentamente se recupera y alcanza sensiblemente el valor inicial. En cuanto al punto de equivalencia, coincidente con la mutación de color, hay, en efecto, una ligera variación de potencial, pero no muy acusada y con resultados variables. De otra parte, en el transcurso de la volumetría aparecen, a veces, cambios de potencial insólitos que, probablemente, obedezcan a precipitación de tiocianato mercúrico, o bien, a la aparición o desaparición de diversos complejos mercúricos. Por estas razones no consignamos los resultados obtenidos, los que, por otra parte, poco aportarían a la interpretación del quimismo del proceso.

2.—*Sistemas Cu^{2+} — bases aminadas*: F. Sierra y S. Hernández (82) utilizan estos sistemas en la valoración de Ag^+ con los iones SCN^- , I^- o Br^- ; pero no a la inversa.

R. Belcher y A. Nutten (86) emplean el sistema Cu^{2+} y diversos derivados de la bencidina en algunas argentometrías de precipitación.

Un intento efectuado por nosotros de valoración de mercuritiocianato con sal mercuriosa no dió resultados satisfactorios. En

efecto, la base forma ya un intenso color azul al añadirla sobre la mezcla de 10 ml de reactivo, 100 ml de agua y 5 gotas de $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ al 5 ‰.

El precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ adsorbe lentamente el colorante; pero no hay mutación en el punto de equivalencia ni aún sobrepasado éste abundantemente.

Aquí pueden ocurrir dos procesos secundarios: de una parte, precipitación de $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Cu}$, verde, hecho sin embargo, no observado, probablemente, por la escasa concentración de las disoluciones; y de otra, la formación de diversos compuestos de tiocianato — Cu — base, generalmente de color azul, y ya reseñados por la literatura, como son los de tiocianato — Cu — bencidina estudiados por Spacu y Macarovici (85) y recientemente por vía termogravimétrica, primero por Duval (87) y posteriormente por C. Barcia (88). F. Sierra y J. Sierra (71) hacen también referencia al intenso color azul de un compuesto obtenido con mercuritio-cianato, ión cúprico y bencidina. Análogamente, F. Buscarons y E. Lorient (89) estudian el precipitado en copos azules que se produce con tiocianato, cobre y o—dianisidina.

En la valoración directa de mercurioso con mercuritio-cianato, se obtuvieron resultados más satisfactorios, como se deducen de los experimentos siguientes:

a) *Sistema Cu—bencidina*: A 10 ml de nitrato o perclorato mercurioso, diluidos a 100 ml con agua se añaden, sucesivamente: 5 gotas de nitrato de cobre al 5 ‰ y 5 gotas de la solución de bencidina empleada en los ensayos anteriores. Lentamente, y con agitación constante, se añade el mercuritio-cianato. Se observan los siguientes fenómenos: Al mezclar la sal de cobre y la bencidina con la disolución mercuriosa, no se observa cambio alguno; al caer el reactivo, las primeras gotas producen un intenso color azul verdoso, que desaparece enseguida para quedar el precipitado blanco del tiocianato mercurioso. Pasado el punto de equivalencia, el color azul verdoso es permanente y se adsorbe por el precipitado al

que comunica un tono azul violáceo, quedando la solución incolora.

Parece ser que al añadir el mercuritiocianato se originan los compuestos azules de tiocianato Cu—bencidina, antes citados, que desaparecen enseguida porque el SCN^- es sustraído para precipitar $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$. Un ligero exceso de reactivo, provoca ya la formación permanente de dicho compuesto, el que es adsorbido. Probablemente, no quede excluido aquí un proceso de oxidación a la forma meroquinoide de la bencidina, como parece indicar la intensificación del color azul, incluso a tonos violáceos, del precipitado; oxidación que tendría lugar en las propias micelas del mismo y, seguramente, catalizada por su gran superficie. De otra parte, la última aseveración no parece improcedente, toda vez que han sido consignadas oxidaciones análogas, de gran interés analítico, con bencidina, Cu, tiocianatos, cianuros, bromuros y ioduros (90) (91).

Dado que el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ tiene un potencial normal inferior al del sistema base oxidada/base reducida, hay que pensar que en este proceso se ha verificado o una exaltación del poder oxidante del primer sistema, o bien una disminución en el del segundo, o ambos procesos simultáneamente. En efecto, de acuerdo con las ideas de Feigl (90) (92), el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ acrecienta su poder oxidante por la disminución de iones Cu^+ a consecuencia de la formación de tiocianato cuproso insoluble; en cuanto a la bencidina, puede ser más fácilmente reducida si la forma meroquinoide, de color azul, es adsorbida por la red cristalina del tiocianato mercurioso, disminuyendo así el potencial del sistema base oxidada/base reducida, en un proceso análogo al indicado en el ensayo precedente con el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{bases aaminadas}$. De esta manera, el proceso es el típico de los denominados de oxiadsorción, en el que, como se ve, se aplican analíticamente las consecuencias de un proceso de oxidación con otro simultáneo de adsorción.

b) *Sistema Cu^{2+} / o —tolidina*: Se emplean los mismos volúmenes de solución mercurioso 0,1 N, agua y sistema oxidante que en el ensayo a). Los fenómenos observados son semejantes a los obtenidos con la bencidina, pero más netos y sensibles, como corresponde a la mayor facilidad con que se oxida la o—tolidina, lo que, en último extremo, aboga por la hipótesis del proceso de oxidación que aquí tiene lugar.

El viraje es de blanco sucio al azul, o al azul verdoso, cuya intensidad depende de la cantidad de base añadida. Esta no debe ser inferior a 5 gotas de solución al 0,5 % por cada 100 ml de volumen total. Con un exceso de mercuritiocianato el color azul desaparece y torna gris sucio. La acidez del medio tiene influencia notable sobre la tonalidad y sensibilidad de las coloraciones. Con poca acidez, el precipitado adquiere un tono rosado y posteriormente gris violáceo que vira al gris sucio. Con acidez excesiva, no hay transición de color en la equivalencia.

La interpretación del fenómeno es, naturalmente, la misma que con la base homóloga bencidina.

c) *Sistema Cu^{2+} / o —dianisina*: Se emplean los mismos volúmenes que en los ensayos anteriores. Aquí, el precipitado de tiocianato mercurioso enseguida adsorbe el producto de oxidación de la base, adquiriendo un color violeta que se intensifica a medida que avanza la valoración, sin que haya posibilidad de distinguir netamente una transición en la equivalencia.

3. *Sistemas vanadato-bases aminadas*: F. Sierra y S. Romojaro en un reciente trabajo (83) hacen referencia al sistema vanadato-bencidina que puede emplearse en valoración de Ag^+ con I^- .

Nosotros hemos ensayado los siguientes sistemas.

a). *Vanadato-bencidina*: A 10 ml de perclorato o nitrato mercurioso 0,1 N se añaden sucesivamente: 100 ml de agua, 4 gotas de ortovanadato sódico al 2%, 5 de solución de bencidina (al 1%) y con agitación constante, mercuritiocianato potásico 0,1 N. Se observan los hechos siguientes: Al añadir el vanadato, color amarillo y turbidez, debida esta última a la formación de vanadato mercurio-

rioso, poco soluble. El precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ es primeramente blanco amarillento que se va haciendo verdoso poco antes de la equivalencia, y traspasada ésta, hay una ligera intensificación del color verde. El viraje es poco neto. Si se añade exceso de reactivo, el color verde desaparece y se transforma en gris sucio.

Operando a la inversa, o sea, valorando el mercuritiocianato con sal mercuriosa, se obtienen los siguientes cambios: La bencidina origina, como de costumbre, color azul pálido con mercuritiocianato que no se intensifica por la adición de vanadato. El precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ es primero azul intenso, luego azul verdoso, verde grisáceo, gris sucio y, en la equivalencia, hay una transición al color amarillo verdoso del conjunto precipitado-solución.

El proceso es parecido al que se obtiene con el sistema Fe^{3+} —bencidina; el color azul de la bencidina oxidada es primeramente adsorbido por las micelas del precipitado, y a medida que avanza la valoración, hay una ligera desadsorción que aumenta pasada la equivalencia, por desplazamiento del colorante al existir exceso de catión mercurioso. El viraje, sin embargo, es poco neto. La explicación del proceso es análoga a la dada con el sistema aludido Fe^{3+} /bencidina.

b) *Sistema vanadato / o —tolidina*: Se emplean los mismos volúmenes que en el ensayo anterior. También aquí los cambios observados son muy parecidos a los que se obtienen con Fe^{3+} / o —tolidina. En la valoración de mercurioso, el precipitado blanco o blanco amarillento (por el conjunto precipitado blanco, solución amarilla del vanadato en medio ácido), se va haciendo verdoso, y vira al azul en la equivalencia. No hay sin embargo, punto neto de viraje, sino más bien una intensificación paulatina en el color verde azulado que se hace tanto más azul cuanto más exceso de reactivo se añade.

En la valoración del reactivo mercuritiocianato con sal mercuriosa, la semejanza con el sistema Fe^{3+} / o —tolidina es aún más acentuada. Como allí, se observan los siguientes cambios en el color del precipitado: azul intenso, azul grisáceo, gris azulado, gris

sucio, y viraje al verde amarillento con gran desadsorción que colorea al líquido de color amarillo, mientras que el precipitado queda gris verdoso. Sin embargo, el viraje nos ha parecido más neto con hierro que con vanadato.

c) *Sistema vanadato / o—dianisidina*: Empleando las mismas cantidades que en los ensayos anteriores, se obtienen los siguientes resultados: En la valoración directa (mercurioso con mercuritiocianato) el precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ adsorbe enseguida la base oxidada coloreándose de rosado, posteriormente de violeta, aumentando la intensidad de esta coloración hasta hacerse morada intensa en la equivalencia. Pero, en realidad, no hay un punto neto de transición, y la tonalidad del precipitado depende, en gran manera, de la cantidad de o—dianisidina que se añada.

En la valoración de mercuritiocianato con sal mercuriosa, se aprecian los siguientes cambios: Al añadir la base sobre la mezcla de mercuritiocianato y vanadato, se produce enseguida oxidación de la base a un tono violáceo. El precipitado obtenido de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$ es, sucesivamente, azul, azul verdoso, gris verdoso, gris sucio, y en la equivalencia hay un viraje al rosado o al violeta claro, según la cantidad de o—dianisidina añadida. El viraje es neto y coincide sensiblemente con la equivalencia. El precipitado coagula totalmente y adsorbe todo el colorante, quedando la solución incolora. Poco a poco, por exposición a la luz, el precipitado va perdiendo su color violeta, al contrario de lo que ocurre cuando se opera con la base sola, en que, como ya hemos indicado, el ligero color violeta originado al final de la valoración, se intensifica con el tiempo.

4. *Sistemas utilizando la base de Arnold o tetrabase (p—tetrametil-diaminodifenilmetano)*: Sierra y Romojaro han empleado recientemente (83) el sistema vanadato-tetrabase para la determinación argentométrica de ioduros, con resultados muy satisfactorios, tanto a lo que se refiere a sensibilidad del viraje como a la resistencia a la acidez.

Nosotros hemos observado que añadiendo unas gotas de so-

lución de tetrabase (en etanol al 0,5 %) a una solución 0,1 N de mercuritiocianato, se origina ya un color azul que se intensifica al añadir reactivo mercurioso y precipitar; el precipitado adquiere pronto color azul, adsorbiendo totalmente el colorante, pero sin mutación alguna de color, aunque haya exceso de mercurioso.

Operando a la inversa, el precipitado, que al principio es blanco, poco a poco, adquiere una tonalidad verdosa, que se hace azul e intensifica cuando hay un ligero exceso de mercuritiocianato, pero sin que, en realidad, pueda definirse un punto neto de transición.

Se han ensayado también los sistemas de Fe^{3+} —tetrabase y vanadato-tetrabase, sin encontrar mejores resultados. Si acaso, el viraje es algo más preciso con Fe^{3+} —tetrabase en la valoración de mercurioso con el reactivo, pero se produce sobrepasado el punto teórico de equivalencia. Parece ser que la tetrabase no funciona aquí como indicador de oxiadsorción, sino simplemente de adsorción.

En la tabla XIX se encuentran resumidos los resultados de los ensayos anteriores. La calificación que en ella damos a los puntos de transición de color y nitidez de los mismos, corresponde a los encontrados en los ensayos descritos y en las condiciones citadas y, naturalmente, es relativa. Dada la gran sensibilidad de estos indicadores a las variaciones de acidez, dilución, concentración, etcétera, bien puede suceder que un indicador calificado como poco preciso por nosotros, sea muy sensible en otras condiciones diferentes a las ensayadas, y viceversa. Como un estudio exhaustivo de los diferentes factores que influyen sobre cada indicador o sistema, rebasaría los límites que hemos marcado a la segunda parte de esta memoria, hemos escogido aquellos que nos han parecido más adecuados para las determinaciones cuantitativas objeto del capítulo siguiente.

TABLA XIX.—VIRAJE DE LOS INDICADORES ENSAYADOS

El viraje se refiere a la transición de color que experimenta el conjunto precipitado-solución en las proximidades del punto de equivalencia.

Indicador	Valoración de mercurioso		Valoración de $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$	
	Viraje	Nitidez	Viraje	Nitidez
1. Azul de bromofenol	No existe		Blanco-lila	<i>Muy neto</i>
2. Alizarina S	Rosa-amarillo claro	Poco neto	Rosa débil-lila	Neto
3. Rojo Congo	Rosa claro-azul rosado	Muy poco neto	Rosa-azul rosado	Muy poco neto
4. Fe^{3+} -bencidina	No existe		Gris rosa-verdoso	Poco neto
5. Fe^{3+} /o-tolidina	No existe		Blanco gris amar.-crema	Neto
6. Fe^{3+} /o-dianisidina	No existe		Violáceo-violeta vivo	<i>Muy neto</i>
7. Cu^{2+} /-bencidina	Blanco sucio-azul verdoso	Poco neto	No existe	
8. Cu^{2+} /o-tolidina	Blanco sucio-azul verdoso	<i>Neto</i>	No existe	
9. Cu^{2+} /o-dianisidina	No existe		No existe	
10. Vanadato-bencidina	Verdoso-verde intenso	Muy poco neto	Gris sucio-gris verde	Poco neto
11. Vanadato/o-tolidina	Verdoso-verde azulado	Muy poco neto	Gris sucio-verde amar.	Neto
12. Vanadato/o-dianisidina	Violeta-morado	Muy poco neto	Gris sucio-violeta	Neto
13. Tetrabase sola	No existe		Verde-azul	Muy poco neto
14. Fe^{3+} -tetrabase	Verde-azul	Muy poco neto	No existe	
15. Vanadato-tetrabase	Blanco-verdoso verde azul	Muy poco neto	No existe	

CAPITULO IV.—APLICACIONES CUANTITATIVAS

VALORACION DE SALES MERCURIOSAS, MERCURITIOCIANATOS Y SALES DE CINC

1. Valoración de sales mercuriosas

De la observación de la tabla XIX se deduce que, en general, los indicadores de adsorción no proporcionan un buen viraje en la determinación de ión mercurioso con mercuritiocianato y que únicamente el sistema Cu^{2+}/α -tolidina origina virajes netos. Así pues, hemos procedido a determinar las condiciones de acidez y concentración en que la volumetría se verifica con mayor exactitud y apreciación utilizando el sistema indicado.

Reactivos: 1. *Perclorato mercurioso* 0,1 N de acidez mínima, preparado como se indica en la página 23 y valorado gravimétricamente como Cl_2Hg_2 , encontrando un factor = 0,935. A partir de esta solución se obtienen otras 0,01 N y 0,001 N por dilución convenientes en matraz aforado.

2. *Mercuritiocianato potásico* 0,1 N preparado y valorado conforme a las instrucciones dadas en la pág. 64: Se valora contra:

a) $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1 N, valorado, a su vez, por precipitación como SHg.

b) NO_3Ag 0,1 N, cuyo factor ha sido determinado por precipitación con cloruro sódico.

c) $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$ 0,1 N, valorado gravimétricamente como Cl_2Hg_2 .

Se han obtenido los factores siguientes:

Con nitrato mercurioso.....	0,966
Con nitrato de plata.....	0,962
Con nitrato mercurioso.....	0,967
Promedio =	0,965

La solución es estable y el factor se conserva al menos, durante tres meses sin variación.

A partir de esta solución se preparan otras 0,01 N y 0,001 N por dilución conveniente en matraz aforado.

3. *Nitrato de cobre* al 5 ‰.

4. *Solución de o-tolidina*: Se disuelve 1 g. de la base en 100 ml de alcohol etílico de 95° que contiene 1 ml de ácido acético glacial.

A) *Resistencia a la acidez*: A 10 ml de la solución de perclorato mercurioso se añaden 90 ml de agua, 5 gotas de solución de nitrato de cobre y otras cinco de o-tolidina. Lentamente y con agitación constante, preferiblemente mecánica, se valora con mercuritiocianato. Se repiten las valoraciones adicionando cantidades variables de ácido perclórico 1 N para ver cual es la acidez más conveniente para la valoración, desde la inicial, sin ácido libre, que tiene un $\text{pH} = 3,6$ (medido electrométricamente). En la tabla XX se consignan los resultados.

TABLA XX

En todos los casos se valoran 10 ml de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,1 N de $f = 0,935$ equivalentes a 9,35 ml 0,1000 N.

MI. de ClO_4H 1 N añadidos	Viraje	Apreciación del viraje	MI. de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ 0,1000 N encontrados	Diferencia %
Ninguno (pH = 3,6)	Gris violáceo -gris sucio	Mala	9,27	-0,8
0,5	Gris violáceo -verde sucio	Buena	9,40	+0,5
1,0	Blanco sucio -azul verdoso	Buena	9,37	+0,2
1,5	id.	Buena	9,42	+0,7
2,0	No se aprecia	—	—	—
5,0	id.	—	—	—

Consecuencias: Es indispensable cierta acidez libre para la buena percepción del viraje. La cantidad de ésta permitida está comprendida dentro de límites restringidos, si bien cae dentro de la que suelen contener las soluciones corrientes de nitrato o perclorato mercurioso.

A) *Resistencia a la dilución:* Se han intentado efectuar valoraciones con soluciones 0,1 N de mercurioso y de reactivo y en todos los casos se ha encontrado que los puntos de transición son inapreciables o muy poco netos, tanto disminuyendo la dilución con agua (50 ml en lugar de los 100 empleados antes) como variando las cantidades de indicador, por lo que este sistema no es recomendable para valorar soluciones más diluídas que 0,1 N.

Puesto que el nitrato mercurioso es sal más corriente se efectúan valoraciones de diversos volúmenes de un $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$ 0,1 N de $f = 1,005$ y $\text{pH} = 1,3$, que cae dentro de los límites de acidez tolerados. El procedimiento seguido en todos los casos ha sido el siguiente.

Se disuelve a 100 ml con agua la solución a valorar y se añaden, sucesivamente, 5 gotas de nitrato de cobre al 5 % y otras 5 o 6 de solución de o-tolidina. Los resultados obtenidos figuran en la tabla XXI.

2. Valoración de mercuritiocianato potásico

Se han escogido como indicadores para esta valoración el azul de bromofenol y el sistema $\text{Fe}^{3+}/o\text{-dianisidina}$, que son los que mejores virajes han dado de acuerdo con la tabla XIX.

TABLA XXI

Ml. de (NO_3) ₂ Hg ₂ 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de (NO_3) ₂ Hg ₂ 0,1000 N (corregidos) encontrados	Diferencia %
5,03	5,05	+0,4
10,05	10,04	-0,1
15,08	15,12	+0,3
20,10	20,18	+0,4
25,13	25,23	+0,4

Soluciones: 1.—Perclorato mercurioso 0,1 N, $f=0,935$, $\text{pH}=2,6$.

2.—Mercuritiocianato potásico 0,1 N, $f=0,965$.

3.—Azul de bromofenol (tribromofenolsulfonftaleína). Solución acuosa al 0,1 ‰.

4.—Alumbre de hierro: Solución reciente al 4 ‰.

5.—Solución de *o*-dianisidina: 1 g. de la base disueltos en 100 ml de alcohol etílico de 95° que contiene 1 ml de ácido acético glacial.

A) Resistencia a la acidez: a). Con azul de bromofenol: Se procede lo mismo que se ha indicado en la valoración de sales mercuriosas: A 10 ml de mercuritiocianato diluidos hasta 100 ml con agua, se añaden 5 gotas de indicador y, posteriormente, poco antes del punto de equivalencia 3 gotas más, valorando con perclo-

rato mercurioso 0,1 N, $f=0,935$ y de acidez mínima, como de costumbre. En la tabla XXII se consignan los resultados obtenidos:

TABLA XXII

En todos los casos se valoran 10 ml de mercuritiocianato 0,1 N de $f=0,965$, equivalentes a 9,65 ml 0,1000 N.

MI de ClO_4H 0,1 N añadidos	Transición del viraje	Apreciación del viraje	MI de mercuritiocianato 0,1000 N encontrados	Diferencia %
Ninguno. Solución neutra	Blanco azulado al lila	Regular	9,72	+0,7
0,5 ml	Blanco-lila	Buena	9,68	+0,3
1,0 ml	Blanco-amarillo-lila	Muy buena	9,68	+0,3
2,0 ml	id.	id.	9,63	-0,2
5,0 ml	id.	id.	9,63	-0,2
10,0 ml	id.	Buena	9,68	+0,3
12,0 ml	Blanco rosado-lila	Regular	9,72	+0,7
15,0 ml	id.	Mala	9,72	+0,7
20,0 ml	Rosa-lila claro	Poco apreciable	—	—

Se observa una resistencia a la acidez apreciable teniendo en cuenta la gran sensibilidad de estos indicadores a la acidez libre.

b) Con Fe^{3+} *o*-dianisidina: A 10 ml del reactivo a valorar, diluidos con agua destilada hasta 100 ml, se añaden 6 gotas de alumbre de hierro y 3 gotas de la solución de *o*-dianisidina. Como anteriormente se valora con perclorato mercurioso 0,1 N de $f=0,935$ y de acidez mínima, bien sin agregar ácido perclórico, o bien después de adicionar volúmenes variables del ácido. Los resultados se agrupan en la tabla XXIII.

TABLA XXIII

Valoración de 10 ml de mercuritiocianato potásico 0,1 N, $f=0,965$ equivalentes a 9,65 ml 0,1000.

MI de ClO_4H 1 N añadidos	Transición del viraje	Apreciación del viraje	MI. de mercuritiocianato 0,1000 N encontrados	Diferencia %
Ninguno Solución neutra	Violeta claro -violeta brillante	Muy buena	9,63	-0,2
0,5	id.	id.	9,63	-0,2
1,0	id.	Buena	9,68	+0,3
1,5	id.	id.	9,68	+0,3
2,0	id.	id.	9,68	+0,3
3,0	id.	Regular	9,72	+0,7
4,0	Ligera intensificación del color violeta	Mala	9,72	+0,7
5,0	No se aprecia	—	—	—

Como se observa la resistencia a la acidez con este sistema es inferior a la del azul de bromofenol, si bien es lo suficiente para permitir su empleo en las soluciones corrientes de nitrato o de perclorato mercurioso. Cuando la acidez es elevada, interfiere el intenso color rojo del mercuritiocianato férrico; la base tarda en oxidarse, y después del punto de equivalencia, el líquido que sobrenada, dejando sedimentar el precipitado, tiene ligero color rojo.

B) *Resistencia a la dilución:* a) Con azul bromofenol: Se utilizan soluciones 0,01 N de mercuritiocianato y de nitrato mercurioso. Se diluye ahora solamente a 50 ml con agua destilada, y se emplean sólo 4 gotas de indicador. Los virajes son buenos y los re-

sultados que se obtienen son correctos, dentro del mismo orden de error que los obtenidos con soluciones 0,1 N.

Con soluciones más diluídas que 0,1 N la precipitación de tiocianato mercurioso es inapreciable y no es posible la volumetría.

b) Con Fe^{3+} o-dianisidina: Empleando soluciones 0,01 N, y diluyendo con agua hasta 50 ml y adicionando 4 gotas de alumbre y dos de la base, los virajes son poco netos; variando la cantidad de alumbre de hierro y de o-dianisidina, no se obtienen mejores resultados, como tampoco se alcanzan, naturalmente, con soluciones más diluídas.

3. Determinación de Zn^{2+}

Es sabido que el catión Zn^{2+} precipita con el anión $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ mercuritiocianato de cinc, $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Zn}$, blanco cristalino, que en presencia de trazas de Cu^{2+} , presenta color violeta por formarse un mercuritiocianato doble de cinc y cobre (reacción de Montequi) (93).

R. Cohn (94) emplea por vez primera esta precipitación con fines analíticos; poco después, Koninok y Grandry (95) amplían el estudio del procedimiento, e introducen el mercuritiocianato potásico como reactivo volumétrico. Posteriormente, Kolthoff y Van Dic (96) por un lado, y Monasch (97) por otro, estudian la preparación y estabilidad del reactivo y mejores condiciones para la valoración.

De acuerdo con los autores citados, el Zn^{2+} se determina adicionando al problema, que puede contener ácidos nítrico o sulfúrico libres, un exceso de mercuritiocianato potásico; filtrando el precipitado de cinc, *no lavando* y determinando en el filtrado el exceso de reactivo añadido, por valoración con nitrato mercúrico standard y alumbre férrico como indicador.

Posteriores modificaciones se han hecho al método, desde la simple gravimetría, pesando el precipitado de $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Zn}$, una vez seco a 110° , hasta la disolución del mismo en diversos reacti-

vos; por ejemplo, disolución en ClH concentrado y valoración de SCN^- por iodato potásico (98).

Nosotros valoramos el exceso de reactivo con sal mercuriosa, empleando azul de bromofenol o Fe^{3+} -o-dianisidina como indicadores del punto final. De esta manera enlazamos indirectamente una determinación de Zn^{2+} con las volumetrías de adsorción.

Un intento de valoración del exceso de reactivo sin filtrar el precipitado de cinc, no dió resultado, ya que por ser más insoluble el mercuritiocianato mercurioso que el de cinc, la sal mercuriosa disuelve lentamente a este último, no obteniéndose por esta razón un punto neto de viraje.

Procedimiento: A volúmenes distintos de la solución de cinc aproximadamente 0,1 N, se añade un exceso moderado de mercuritiocianato potásico 0,1 N; se diluye con agua destilada hasta 100 ml; se agita bien y se deja reposar unas horas. Se filtra, se lava una sola vez con la mínima cantidad de agua destilada, recogiendo el lavado, y en el filtrado se valora el exceso de mercuritiocianato potásico con nitrato o perclorato mercurioso con azul de bromofenol y orto-dianisidina como indicador.

Los resultados se encuentran en la tabla XXIV que, como se puede observar, son aceptables, lo que confirma la bondad de nuestro método.

TABLA XXIV

Soluciones: 1. Sulfato de cinc 0,1 N preparada a partir de la sal de Merck y valorada gravimétricamente por precipitación como $\text{PO}_4\text{Zn}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en un pH adecuado, y posterior calcinación a $\text{P}_2\text{O}_7\text{Zn}_2$. 1 ml. de esta solución contiene 0,00327 g. de Zn.

2. Mercuritiocianato potásico 0,1 N ($f = 0,965$).

3. Nitrato mercurioso 0,1 N ($f = 1,005$).

Zn ²⁺ puestos en g.	Ml. de Hg(SCN) ₄ ²⁻ 0,1000 N (corregidos) puestos	Ml. de (NO ₃) ₂ Hg ₂ 0,1000 N (corregidos) gastados	Zn ²⁺ encontradas en g.	Diferencia %
0,0327	19,30	9,40	0,0325	-0,6
0,0491	19,30	4,37	0,0488	-0,6
0,0654	24,13	4,22	0,0651	-0,4
0,0818	33,78	8,69	0,0820	+0,2
0,0981	38,60	8,75	0,0976	-0,5

Nota: Si se lava más de una vez, los resultados son bajos por la solubilidad del precipitado.

CONCLUSIONES

1.^a Aprovechando la dismutación que el ión mercurioso experimenta en medio alcalino, y unido este fenómeno a otro de exaltación del carácter reductor de dicho ión, por formación de complejos mercurícos estables, se propone por vez primera la utilización de las sales mercuriosas como reactivos reductimétricos para operar en medios básicos.

2.^a Se hace un estudio teórico-práctico, seguido el último mediante la técnica potenciométrica, sobre los fenómenos que tienen lugar cuando, en medio alcalino, se enfrentan los iones mercurioso y ferricianuro en presencia de los aniones SCN^- , I^- y CN^- , aniones que, por complejar el catión mercuríco, exaltan el poder reductor del mercurioso. Se llega a la consecuencia, fundamentada teóricamente y comprobada por la experimentación, que solo en presencia del anión yoduro es factible la reducción cuantitativa del ferricianuro con vistas a su posible determinación.

3.^a Experimentalmente, se estudia de una manera exhaustiva la determinación del ión ferricianuro por el sistema mercurioso-yoduro, en medio alcalino. Se estudia la influencia del pH, de las concentraciones de yoduro y de ferricianuro, del tiempo de operación, de la temperatura, de la acidez del reactivo y de los distintos aniones que pueden influir en la reacción. Establecidas las condiciones óptimas en las que debe efectuarse la determinación, destaca la ventaja de este método sobre otros propuestos anteriormente para valorar el ferricianuro en medio básico, particularmente por el hecho de la estabilidad grande del reactivo y porque la valoración es posible efectuarla en el medio ambiente.

4.^a El punto final de la valoración citada se ha determinado potenciométricamente en la mayoría de los ensayos efectuados, pero con vistas a la posible utilización de la valoración propuesta en laboratorios en los que no se disponga de potenciómetro adecuado, se han ensayado diferentes indicadores, resultando como más eficaz la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato

de bario. Se expresa el procedimiento mejor de preparación del indicador para el fin propuesto.

5.^a Como comprobación y ampliación en las aplicaciones prácticas del proceso citado, se estudia la valoración por retroceso de sales crómicas, arsenitos, peróxido de hidrógeno e hidracina. Los resultados obtenidos en todos los casos son satisfactorios y los métodos propuestos son sencillos y en algún caso, particularmente en la valoración de hidracina, menos laboriosos que los encontrados en la literatura para casos análogos.

6.^a A partir de los datos encontrados en la bibliografía, se establecen las condiciones en las que no se dismuta el tiocianato mercurioso y se consigue su estabilidad. Dado que ésta puede conseguirse dentro de amplios límites experimentales, se propone por vez primera la valoración de sales mercuriosas por volumetría de precipitación, efectuando ésta como $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$, y empleando diversos indicadores de adsorción y de «oxiadsorción» para detectar el punto final de la volumetría.

7.^a Se hace un estudio experimental sobre el comportamiento de los siguientes indicadores en la volumetría citada: azul de bromofenol, alizarina S y rojo Congo como indicadores clásicos de adsorción; y bencidina, o-tolidina, o-dianisidina y tetrabase, conjugadas con los iones Fe^{3+} , Cu^{2+} y vanadato, independientemente, como modernos indicadores de oxiadsorción, dando una idea teórica sobre su posible actuación.

8.^a Determinados los indicadores más apropiados, se emplean en la valoración de sales mercuriosas o, inversamente, en la de mercuritiocianato potásico utilizado como precipitante. Se establece la influencia de la acidez y de la dilución en dichas valoraciones.

9.^a Como consecuencia inmediata de la valoración del mercuritiocianato por el método citado, se estudia y propone la valoración de sales cíclicas por precipitación con mercuritiocianato en exceso y determinación de este exceso con una sal mercuriosa empleando un indicador de adsorción para revelar el punto final,

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. Feigl: «Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig, (1935).
- (2) F. Feigl: «Chemistry of Specific, Selective and Sensitive reactions». New York, (1949).
- (3) I. M. Kolthoff: «Die Massanalyse». Berlín, (1930).
- (4) G. Charlot: «Théorie et méthode nouvelle d'Analyse Qualitative» 3.^a ed., Masson, París, (1949).
- (5) G. Charlot y R. Gauguin: «Les Méthodes d'Analyse des réactions en solution». Masson, París, (1951).
- (6) R. Gauguin: Anal. Chim. Acta, 2, 177, (1948).
- (7) Luther: Z. physik. Ch., 36, 385, (1901).
- (8) G. Charlot, J. P. Wolf y S. Lacroix: Anal. Chim. Acta, 1, 73, (1947).
- (9) R. Belcher y T. S. West: Anal. Chim. Acta, 6, 332, (1952).
- (10) F. Burriel y F. Lucena: Anal. Soc. Esp. Fis. y Quim., XLVI (B), 577, (1950) y Anal. Chim. Acta, 4, 344, (1950).
- (11) F. Burriel, F. Lucena y S. Bolle: Anal. Chim. Acta, (en prensa).
- (12) F. Lucena: Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím. XLIX (B), 45, (1953).
- (13) F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas: «Química Analítica Cualitativa». Paraninfo, Madrid, (1952) (pág. 261).
- (14) F. R. Bradbury y E. C. Edwards: J. Soc. Chem. In., 59, 46, (1940).
- (15) W. Pugh: J. Chem. Soc., 588 (1945).
- (16) R. Belcher y T. S. West: Anal. Chim. Acta, 5, 260, (1951).
- (17) Id. ibid.: 5, 268, (1951).
- (18) Id. ibid.: 5, 472, (1951).
- (19) Id. ibid.: 7, 451, (1952).

- (20) F. Burriel y F. Lucena: *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, XLVII (B), 257, (1951).
- (21) R. Belcher y T. S. West: *Anal. Chim. Acta*, 5, 364, (1951).
- (22) *Id. ibid.*: 5, 474, (1951).
- (23) *Id. ibid.*: 5, 360 y 546, (1951).
- (24) F. Burriel y F. Lucena: *Inf. Quím. Anal.*, VI, (1952).
- (25) I. M. Kolthoff: *Pharm. Weckblad*, 59, 66, (1922).
- (26) Kasner: *Arch. Pharm. Weckblad*: 51, 330, (1886).
- (27) S. Bolle: Tesis Doctoral, Madrid, (1952).
- (28) I. M. Kolthoff y N. H. Furman: «Potentiometric Titrations» 2.^a ed. Wiley and Sons, New York, (1931).
- (29) G. Charlot: *loc. cit.* (4), pág. 211, 254, 296 y 300.
- (30) P. Delehay, M. Pourbaix y P. van Risselberge: *J. Chem. Ed.*, 27, 683, (1950).
- (31) Lewis y Sargent: *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 355, (1909).
- (32) E. Müller: *Zeitschr. phys. Chem.*, 88, 46, (1914).
- (33) I. M. Kolthoff: *Zeitschr. Anor. Chem.*, 110, 143, (1920).
- (34) C. del Fresno y L. Valdés: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, XXVII, 368 (1929) y *Z. Anor. Allg. Chem.*, 183, 251, (1929).
- (35) G. Charlot: *loc. cit.* (4), pág. 300.
- (36) H. H. Willard y G. D. Manalo: *Anal. Chem.*, 19, 362, (1947).
- (37) G. Scaglarini: *Att. X Cong. intern. Chim.*, 30, 466, (1929).
- (38) O. Tomicèk: *Rec. Trav. Chim.*, 44, 410, (1925).
- (39) O. Tomicèk y F. Freiburger: *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 801, (1935).
- (40) *Ciba Rv.*: 4, 1931, (1941).
- (41) A. Ionescu y V. Vargolici: *Bull. Soc. Chim. Rumanía*, 2, 38, (1920)
- (42) G. Charlot: *Bull. Soc. Chim.*, 6, 977, 1447, (1939).
- (43) H. H. Willard y G. D. Manalo: *Anal. Chem.*, 19, 167, (1947).
- (44) C. del Fresno y E. Mairlot: *Rev. Acad. Ciencias de Madrid*, 30, 315, (1933).
- (45) F. L. Hahn: *Z. angew., Chem.*, 40, 351, (1927).
- (46) P. Dicjens y G. Maassen: *Arch. f. Eissenhüttenwess.*, 9, 44, (1935).
- (47) W. Pugh: *J. Soc. Chem.*: 1824, (1937).
- (48) E. Müller y O. Diefenthaler: *Z. anorg. Chem.*, 418, (1910)
- (49) G. Charlot: *loc. cit.* (4), pág. 254.
- (50) H. H. Willard y Ph. Young: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 154, (1933).
- (51) Bollenbach y Luchmann: *Zeitschr. anorg. Chem.*, 60, 450, (1908).
- (52) F. L. Hahn: *Z. angew. Chem.*, 40, 349, (1927).

- (53) E. Sierra y F. Burriel: *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.*, XXX, 441, (1932).
- (54) Palmer: *Zeitschr. anorg. Chem.*, 67, 310, (1910).
- (55) C. del Fresno y L. Valdes: *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.* XXVII, 595, (1929).
- (56) G. Charlot y D. Bèzier: «Méthodes Modernes d'Analyse Quantitative, Minérale», 2.^a ed., Masson. París, (1949), pág. 526.
- (57) Dernbach y Mehling: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 58-60, (1942).
- (58) L. F. Andrieth y B. Ackerson: «The Chemistry of Hidrazine», Wiley New York, (1951), págs. 134, 145, y 154.
- (59) Bray y Cuy: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 858-875, (1924).
- (60) K. Fajans y O. Hassel: *Z. Elektrochem.* 29, 495-500, (1923).
- (61) R. Burstein: *Z. anorg. allg. Chem.*, 168, 325, (1928).
- (62) L. V. Zombory: *Z. anorg. allg. Chem.*, 184, 237, (1929).
- (63) L. V. Zombory y L. Pollak: *Z. anorg. allg. Chem.* 215, 255, (1923).
- (64) I. M. Kolthoff y J. Larsen: *J. am. Chem. Soc.*, 58, 1881, (1934).
- (65) Kocsis y Pollak: *Chem. Ab.*, 29, 1735^b, (1935).
- (66) F. Sierra y J. A. Sánchez: *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.* XLVI, (B), 446, (1951) y XLVII (B), 339, (1952).
- (67) Pascal: «Encyclopedie de Chimie Inorganique, VIII, pág. 1067, París, Masson, (1933).
- (68) G. Charlot y R. Gauguín: cita (5), pág. 315.
- (69) F. Burriel y F. Lucena: *Anal. Chim. Acta.*, 4, 344, (1950).
- (70) F. P. Treadwell y W. D. Treadwell: «Tratado de Química Analítica», vol. 1, pág. 355, Barcelona, Marín, (1944).
- (71) F. Sierra y J. Sierra: *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, XLIII, 1169, (1947).
- (72) I. M. Kolthoff y V. A. Stenger: «Volumetric Analysis», II, pág. 337, Interscience Publisher, N. Y. (1947).
- (73) R. C. Menrotra: *Anal. Chim. Acta.*, 2, 36, (1948).
- (74) K. Fajans: *Naturwissenschaften*, 11, 165, (1923).
- (75) K. Fajans: *A. anorg. allg. Chem.*, 137, 221, (1929).
- (76) K. Fajans: «Newer methods of Volumetric Chemical Analysis», vol. I, pág. 105, Böttger, ed., N. Y., (1938).
- (77) I. M. Kolthoff: *Chem. Rev.*, 16, 87, (1935).
- (78) F. Sierra y F. Burriel: *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, XXX, 366, (1932).
- (79) F. Sierra: *Rev. Acad. Ciencias de Madrid*, XXXI, 273, (1934).
- (80) F. Burriel: *Anal. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, XXXIII, 662, (1935).
- (81) F. Burriel y A. J. Batista: Comunicación privada.

- (82) F. Sierra y J. Hernández: *An. Soc. Esp. Fís. y Quím.* XLVI (B), 557, (1950);
id. id., XLVII (B), 263, 269, 439, 451, 457, (1951).
- (83) F. Sierra y F. Romojaro: *An. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, XLIX (B), 127, (1953).
- (84) F. Burriel: «Afinidad», núm. 15, (1942) y núm. 3 y 4, (1943).
- (85) Spacu y Macarovici: *Z. anorg. Chem.*, 102, 350, (1935).
- (86) R. Belcher y A. Nutten: *J. Chem. Soc.*, 114-118, 548, (1951).
- (87) C. Duval: *An. Chim. Acta.*, 6, 74, (1952).
- (88) C. Barcia: «Tesis Doctoral». Madrid, (1953).
- (89) F. Buscarons y E. Loriente: *An. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, XLIII, 1179, (1947).
- (90) F. Feigl y H. Neuber: *Z. anal. Chem.*, 62, 375, (1923).
- (91) L. Kublerg: *Mikrochemie*, 20, 153, (1936).
- (92) F. Feigl: «Análisis cualitativo mediante reacciones a la Gota». *Parainfo*,
Madrid, (1949), pág. 79.
- (93) R. Montequi: *An. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, 25, 69, (1927).
- (94) R. Khon: *Ber.* 34, 3502, (1910).
- (95) L. L. Konnick y M. Grandy: *Chem. Zent.*, 73, II, 822, (1902).
- (96) I. M. Kolthoff y J. C. van Dik: *Pharm. Weckblad*, 58, 549, (1921).
- (97) E. Monasch: *Pharm. Weckblad*, 58, 1652, (1921).
- (98) W. C. Vosburg, G. Cooper, W. J. Clayton y A. Pfann: *Ind. Eng. Chem.*
Anal. Ed., 10, 393, (1938).

RÉSUMÉ

La première partie de ce travail est une étude théorico-experimentale sur la conduite des sels mercurieux en milieu alcalin et en présence de cations que peuvent former des complexes mercuriques stables. En conséquence on propose pour la première fois l'utilisation des ces sels comme réactifs réductimétriques en milieux basiques. Pour cela on utilise simultanément le phénomène de dismutation du ion mercurieux et celui de l'exaltation de son pouvoir réducteur, par formation du complexe extrêmement stable HgI_4^{2-} . On applique ce procédé pour l'évaluation directe du ion ferricyanure, et pour l'évaluation indirecte ou en retour des sels chromiques, arsenites, peroxyde d'hydrogene et hydracine. Dans chacun des cas on établit les meilleures conditions expérimentals pour effectuer l'évaluation.

Dans la deuxième partie on étudie d'emploi, pour la première fois d'indicateurs d'adsorption et d'oxyadsorption en volumétries de précipitation du ion mercurieux en le précipitant sous forme de $(\text{SCN})_2\text{Hg}_2$. Une fois établies les conditions expérimentales dans lesquelles il est possible de stabiliser de tiocyanate mercurieux, tout évitant sa dismutation, on essaye les indicateurs suivants, dans la volumétrie mentionné: bleu de bromophénol, rouge Congo et alizarine S comme indicateurs classiques d' adsorption; et bencidine, o-tolidine et o-dyanisidine qui forment les systèmes avec les ions ferrique, cuprique et vanadate ainsi qu' avec la base d'Arnold, comme indicateurs modernes de l'oxyadsorption.

On évalue ainsi directement par cette méthode les sels mercurieux et mercuritiocyanates et indirectement les sels de zinc.

FE DE ERRATAS

Página	Línea	Dice	Debe decir
5	9	$2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^-$	$2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$
10	21	+ H ⁻	+ H ⁺
12	última	mercurioso	mercurioso
13	26	HgI_4^{2-}	3HgI_4^{2-}
15	5	$4 = \times 10^{-42}$	$= 4 \times 10^{-43}$
17	3	ferricianhídrico	ferricianhídrico;
30	tabla	eneontrados	encontrados
33	10	elect odo	electrodo
33	18	Cl_2Hg	Cl_2Hg_2
39	22	utiizable	utilizable
40	2	083 v	0,83 v
53	tabla	Ml de arseniato	Ml de arsenito
64	20	de SCNK	de SCNK 2M hasta precipitación total, evitando un exceso.
65	11	poder absorbente	poder adsorbente
65	17	absorbe	adsorbe
67	11	intercambios	intercambio
67	12	+ 2 Cl ⁻	+ 2 SCN ⁻
68	10	aminaaas	aminadas
71	última	desadsorción,	desadsorción.
72	25	prodncen	producen
74	7	etc.,	etc.,
76	25	fácilmente reducida	fácilmente oxidada
77	2	mercurioso	mercuriosa
83	2	nitrato mercurioso	nitrato mercúrico
84	7 después de la tabla	0,1 N	0,01 N
86	tabla XXII	Ml de ClO_4H 0,1 N	Ml de ClO_4H 0,01 N
87	5 después de la tabla	mercuritiocianato férrico	tiocianato férrico
89	25	de Merck	Merck

El presente trabajo constituye la tesis doctoral del autor, que fué leída el 7 de mayo de 1953, ante el tribunal constituido por los señores catedráticos D. Emilio Jiménez Gil, D. Antonio Ipiens Lacasa, D. Fernando Burriel Martí, D. José María Fernández Ladreda y D. Antonio Rius Miró, obteniendo la calificación de Sobresaliente.