

## POTENCIOMETRIAS DEL MERCURIO EN SOLUCION ALCALINA CON SOLUCIONES DE ARSENICO Y ANTIMONIO TRIVALENTES

POR

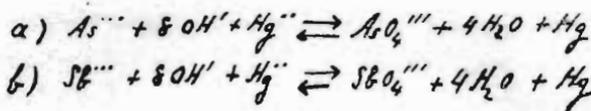
C. DEL FRESNO Y LUIS ALVAREZ PIQUERO (\*)

Hace tiempo que uno de nosotros (C. del Fresno) se viene ocupando, en unión de diferentes colaboradores, del estudio sistemático de métodos de valoración potenciométrica mediante reacciones de oxidación-reducción en soluciones fuertemente alcalinas (1) (2). En el último trabajo publicado (2) nos ocupábamos de la valoración potenciométrica del mercurio con sulfato de vanadilo, encontrando resultados satisfactorios. Como el mercurio divalente en solución al estado de ioduro doble alcalino (iodomercuriato) se comporta como un oxidante fuerte, se nos ocurrió utilizarle para la oxidación en soluciones fuertemente alcalinas de otras sustancias, y en la presente nota exponemos los resultados obtenidos con las soluciones alcalinas de arsenitos y antimonitos.

---

(\*) El presente trabajo constituye una parte de la Tesis Doctoral de Luis Alvarez Piquero «Nuevos Métodos de valoración potenciométricos del mercurio en solución alcalina».

Entre los iones  $As^{+++}$  y  $Sb^{+++}$  de una parte, y el  $Hg^{+}$  de otra, tienen lugar las reacciones:



obteniéndose un precipitado negro de mercurio metálico que aumenta a medida que la reacción avanza, produciéndose en el punto de equivalencia un gran salto de potencial que permite, según hemos visto, reconocer el final de la reacción, pudiendo basarse en ella nuevos métodos de determinación tanto del mercurio divalente como de los elementos As y Sb.

El método empleado en la medida de fuerzas electromotrices fué el de compensación, utilizándose para este fin un potenciómetro («Ionómetro») de la casa F. & M. Lautenschläger, de München (Alemania), que permitía la lectura directa en milivoltios de la fuerza electromotriz del elemento formado por el electrodo indicador (hilo de platino sumergido en una cápsula de porcelana conteniendo el líquido a valorar) y el electrodo de referencia (electrodo normal de calomelanos).

Se utiliza en las valoraciones una solución de  $Cl_2Hg$  decinormal aproximada, de la que se toman cantidades variadas de solución de  $IK$  al 40 ‰, precipitándose el  $I_2Hg$  rojo-escarlata que luego se redisuelve en exceso de reactivo precipitante. La solución clara obtenida se alcaliniza con solución de  $NaOH$  (al 25 ‰ o al 50 ‰ en peso) y diluye con agua hasta el grado deseado. Una vez preparada la solución de mercurio a valorar, se sumerge en la vasija que la contiene—la cual es generalmente una cápsula de porcelana—un alambre de platino. El electrodo así formado se enlaza mediante un sifón lleno de solución saturada de  $SO_4K_2$ , cuyos extremos van obturados por tapones de papel de filtro comprimido, con el electrodo de referencia, que es el normal de calomelanos,

Hg/Cl<sub>2</sub>Hg, ClK-n. Los resultados de las experiencias de valoración realizados se dan en unos casos, en forma de tablas para cada experiencia; otras veces se reúne en una sola tabla una serie completa de valoraciones, algunas de las cuales—además—se dan gráficamente en curvas, en las que en ordenadas figuran los potenciales contra el electrodo normal, y en abscisas los gastos de reactivo desde la bureta.

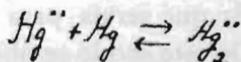
Como líquidos de valoración se utilizan soluciones de arsenito de sodio y de cloruro de antimonio; ésta última lleva ácido clorhídrico libre para darle estabilidad. La adición de cualquiera de estas soluciones a la alcalina de mercurio mencionada provoca, aún en frío, la formación de un precipitado negro de mercurio metálico.

Las soluciones de arsénico, antimonio y mercurio utilizadas se compararán entre sí por métodos de valoración independientes de los que se pretende establecer. La solución de cloruro de mercurio se valoró gravimétricamente, precipitando y pesando el Hg al estado de sulfuro de mercurio SHg, después de lavado y secado a 110°, otras veces se valoraba potenciométricamente (3) con ioduro potásico, empleando como electrodo indicador un electrodo de segunda especie de ioduro de plata. La solución de ioduro se relacionaba con una de permanganato y otra de tiosulfato, y ésta con otra solución de iodo, la que servía para valorar el arsenito y el cloruro de antimonio. De este modo se obtenía la relación entre la solución de cloruro de mercurio y la de arsenito, de una parte, y la de cloruro de mercurio y cloruro de antimonio, de otra. Para relacionar entre sí las soluciones de ioduro y permanganato potásico se valoraba el ioduro con permanganato en presencia (4) de tetracloruro de carbono (para sustraer el iodo a la acción del permanganato e impedir la oxidación de aquél a iodato). Como electrodo indicador se empleaba un alambre de platino.

## VALORACION CON ARSENITO DE SODIO

Como ya hemos dicho, las soluciones alcalinas de ioduro-mercúrico-potásico reaccionan con las de arsenito sódico, produciendo un precipitado negro grisáceo de mercurio metálico, tanto en frío como en caliente, y aún a alcalinidades bajas.

Nosotros intentamos primeramente añadir solución de cloruro de mercurio desde una bureta a cantidades conocidas de solución de arsenito sódico puestas en el vaso de valoración, en presencia de cantidades previstas de hidróxido sódico y de ioduro potásico, éste último para mantener disuelto el mercurio en los primeros momentos. Al añadir el cloruro mercúrico sobre esta solución se producía instantáneamente el precipitado negro de mercurio metálico, pero siguiendo potenciométricamente la reacción no se encontraba salto unas veces, y otras se hallaba en sitios que no correspondía, obteniendo resultados variables y no concordantes. La causa evidente de ello, es que, una vez oxidado a arseniato el arsenito en su totalidad, separándose a la vez mercurio metálico, éste reacciona con la sal mercúrica que se sigue añadiendo desde la bureta; formando la sal mercuriosa:



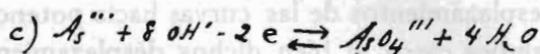
Operando al revés, es decir, añadiendo el arsenito desde la bureta sobre la solución mercúrica iodurada se obtiene, en el punto de equivalencia de la reacción (a) un gran salto de potencial, perfectamente definido, que indica el término de la misma.

Se efectuaron diversas series de experiencias, con el fin de determinar el influjo de los diferentes factores sobre la marcha de la reacción.

En la primera serie se estudió la influencia de la temperatura sobre los resultados de valoración. La tabla 1.<sup>a</sup> resume las condiciones de temperatura, composición de la solución a valorar, resulta-

dos obtenidos y observaciones de interés en relación con los mismos.

Luego estudiamos el influjo de la alcalinidad sobre el transcurso de las curvas de valoración, influjo que es de esperar sea muy marcado, ya que los potenciales antes del salto de potencial vienen determinados por el proceso potencial:



el que dá para el potencial el valor:

$$d) E = E_0 - \frac{0,00027}{2} \log \frac{[\text{As}^{+++}][\text{OH}]^8 f_{\text{As}^{+++}} f_{\text{OH}}}{[\text{As}_2\text{O}_4^{---}] f_{\text{As}_2\text{O}_4^{---}}}$$

Por la anterior expresión se deduce que, al aumentar la alcalinidad, el potencial debe desplazarse hacia valores más negativos.

En la tabla (2) se reproducen los resultados obtenidos en diferentes experiencias a distinta alcalinidad. Algunas de las mencionadas experiencias se reproducen con detalle en las tablas 3, 4 y 5 y gráficamente en la fig. 1.

Al variar, finalmente, las cantidades de sal mercúrica utilizada, los resultados cuantitativos siguen siendo satisfactorios, al menos dentro de los límites en que nosotros hemos operado. No creemos necesario detallar los resultados sobre el particular.

## VALORACIONES CON TRICLORURO DE ANTIMONIO

Análogos estudios efectuamos sobre la valoración del mercurio en solución alcalina iodurada con  $\text{Cl}_3\text{Sb}$ . Pueden hacerse casi las mismas consideraciones respecto al influjo de los distintos factores sobre los resultados de las valoraciones. La alcalinidad debe influir

de análoga manera que en el caso del arsénico, ya que el potencial viene dado por una expresión idéntica a la del caso ya estudiado:

$$e) \quad E = E_0 - \frac{0,0002T}{2} \log \frac{[Sb^{III}][OH]^\circ f_{Sb^{III}} f_{OH}^\circ}{[SbO_4^{IV}] f_{SbO_4^{IV}}}$$

Efectivamente: al aumentar la temperatura y la alcalinidad se observan desplazamientos de las curvas hacia potenciales más negativos en ambos casos, si bien dichos desplazamientos son más marcados en el caso de la alcalinidad. En la tabla 6 se resumen los resultados de una serie de experiencias, tres de las cuales se representan gráficamente en la fig. 2 y los resultados de las valoraciones en las tablas 7, 8 y 9.

Se hizo variar la cantidad de mercurio presente en la valoración viéndose que no ejercía influencia apreciable sobre los resultados de la misma.



Los resultados obtenidos en la valoración de las sales de mercurio en disoluciones alcalinas de  $[HgI_4]K_2$  son satisfactorios y permiten considerar este método entre los de posible empleo tanto para valorar el mercurio como los elementos As y Sb. Por las razones ya apuntadas deben verterse desde la bureta las soluciones de As o Sb sobre el mercurio contenido en el vaso de valoración, y no recíprocamente.

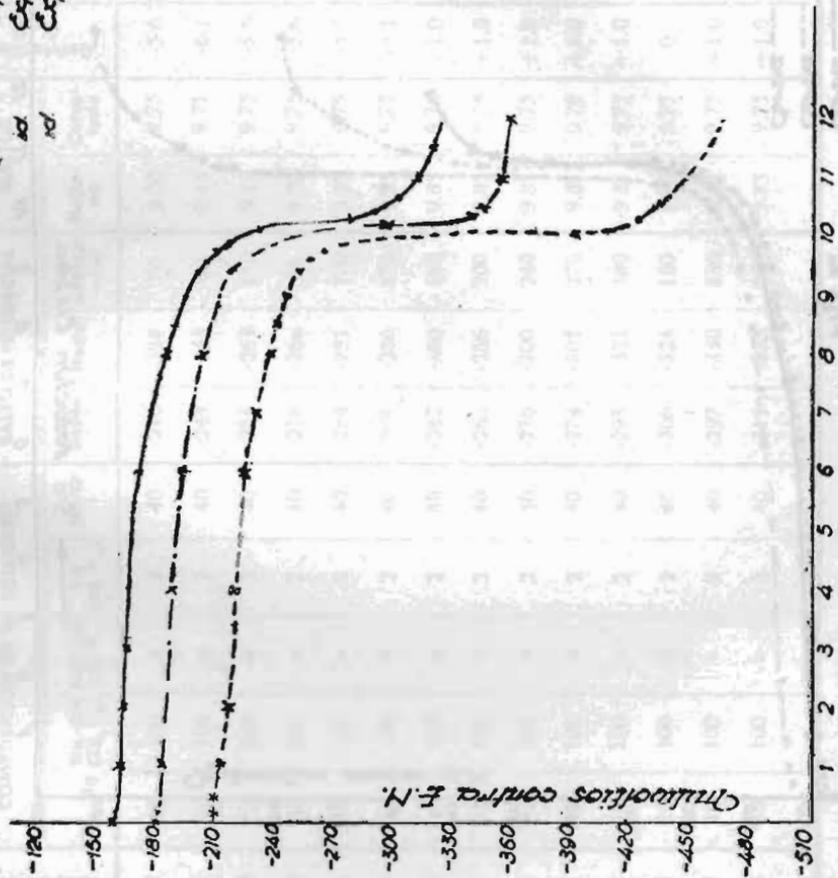


Laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias y Sección de Química Aplicada de Oviedo (Laboratorios de Metalurgia) del «Consejo Superior de Investigaciones Científicas».

- Fig. 1.-

Curva  
id  
id

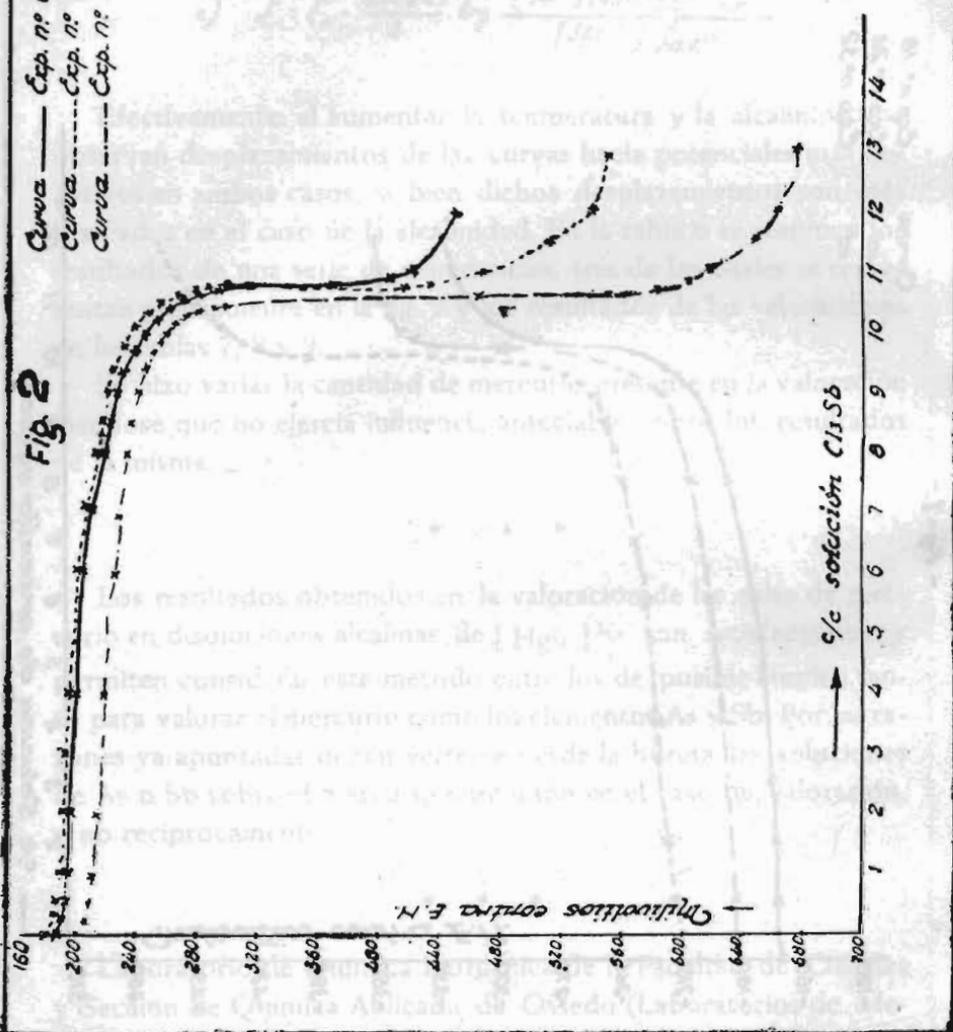
Exp. n.º 18  
Exp. n.º 24  
Exp. n.º 32



de análoga manera que en el caso de ... ya que el potencial viene dado por una expresión idéntica a la del caso ya estudiado.

Curva — Exp. n.º 67  
Curva - - - Exp. n.º 70  
Curva - - - - Exp. n.º 73

Fig. 2



Exp. núm.	Temperatura	COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN					SALTO DE POTENCIAL			GASTOS		Desviación	OBSERVACIONES
		Cl <sub>2</sub> Hg	Na OH (25 °/o)	Na OH (50 °/o)	IK (40 °/o)	H <sub>2</sub> O	Desde	Hasta	Valor absoluto mv./cm <sup>2</sup>	Hallado	Calculado		
1	15	10	100	»	2	40	-210	-238	70	9.20	9.75	-5.6	<p>Precipitado que no coagula al principio y no aparece hasta añadir 4-5c/c</p> <p>Precipitado no coagula.</p> <p>Aparece a 3c/c</p> <p>Precipitado coagula bien. Con 1c/c enturbiamiento. Con 3 c/c precipitado</p> <p>Precipitado coagula bien. Al final la solución está transparente.</p>
2	15	10	100	»	2	40	-244	-253	90	9.15	9.75	-6.1	
3	25	10	100	»	2	40	-254	-269	150	9.25	9.75	-5.1	
4	25	10	100	»	2	40	-228	-266	95	9.20	9.75	-5.6	
5	35	10	100	»	2	40	-264	-281	170	9.25	9.75	-5.1	
6	35	10	100	»	2	40	269	-286	170	9.25	9.75	-5.1	
7	45	10	100	»	2	40	-282	-300	180	9.85	9.75	+1.0	
8	45	10	100	»	2	40	-266	-286	200	9.85	9.75	+1.0	
9	55	10	100	»	2	40	-276	-300	240	9.85	9.75	+1.0	
10	55	10	100	»	2	40	-274	-301	270	9.85	9.75	+1.0	
11	65	10	100	»	2	40	-293	-331	380	9.85	9.75	+1.0	
12	65	10	100	»	2	40	-306	-324	180	9.75	9.75	0	
13	75	10	100	»	2	40	-297	-330	330	9.85	9.75	+1.0	
14	73	10	100	»	2	40	-315	-335	200	9.85	9.75	+1.0	

Tabla n.º 1

Exp. num.	Temper.	Cl <sub>2</sub> Hg	Na OH (25 % <sub>v/v</sub> )	Na OH (50 % <sub>v/v</sub> )	IK (40 % <sub>v/v</sub> )	H <sub>2</sub> O	Desde	Hasta	Valor absolut. mvl cm <sup>3</sup>	Halla-do	Calcula-do	Desvia-ción %
15	65°	20	20	»	4	120	-254	-277	230	10.25	10.35	-0.96
16	65°	20	20	»	4	120	-260	-294	340	10.25	10.35	-0.96
17	65°	20	40	»	4	100	-256	-291	360	10.25	10.35	-0.96
18	65°	20	40	»	4	100	-246	-276	300	10.25	10.35	-0.96
19	65°	20	60	»	4	80	-252	-282	360	10.3	10.35	-0.48
20	65°	20	60	»	4	80	-241	-275	340	10.2	10.35	-1.44
21	65°	20	80	»	4	60	-248	-285	370	10.25	10.35	-0.96
22	65°	20	80	»	4	60	-267	-300	330	10.35	10.35	0
23	65°	20	100	»	4	40	-274	-321	470	10.25	10.35	-0.96
24	65°	20	100	»	4	40	-281	-338	540	10.25	10.35	-0.96
25	65°	20	120	»	6	20	-293	-333	400	10.35	10.35	0
26	65°	20	120	»	6	20	-295	-361	660	10.25	10.35	-0.96
27	65°	20	140	»	6	»	-297	-353	560	10.0	10.15	-1.47
28	65°	20	140	»	6	»	-283	-341	580	10.05	10.15	-0.98
29	65°	20	»	80	8	60	-297	-391	940	10.05	10.15	-0.98
30	65°	20	»	80	8	60	-293	-370	770	10.0	10.15	-1.47
31	65°	20	»	90	8	50	-292	-373	810	9.95	10.15	-1.96
32	65°	20	»	90	8	50	-295	-392	970	10.0	10.15	-1.47
33	65°	20	»	100	8	40	-809	-404	950	9.85	10.15	-2.94
34	65°	20	»	100	8	40	-841	-435	940	9.85	10.15	-2.94

{ Líquido transparente al final.

id.

### Exp. núm. 18

20 % Cl<sub>2</sub> Hg + 4 % IK (40%) + 40 % Na OH (25%)  
+ 100 % H<sub>2</sub>O      t=65°

Valoración con arsenito sódico

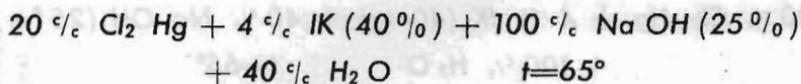
a o/o arsenito	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a c/c arsenito	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0	156		9.4	198	
0.2	157		9.6	202	20
0.5	157		9.75	207	25
1	157		9.95	215	40
2	160	3	10.1	229	70
3	162	2	10.2	246	170
4	164	2	10.3	276	300
6	170	3	10.4	289	130
7	176	6	10.6	301	60
8	183	7	11	312	27
8.5	187	8	11.5	318	12
9	192	10	12	322	8
9.4	198	15			

Hallado: 10.25 % ; puesto: 10.35 % ; desviac. —0.96 %

Tabla n.º 3



Exp. núm. 24



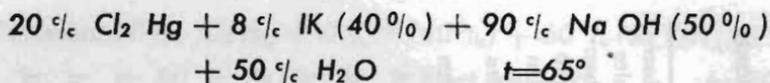
Valoración con arsenito sódico

a c/c	b m. v E. N	$\Delta b$ $\Delta a$
0.....	178	
0.2.....	179	
1.....	180	
4.....	185	.....1.7
6.....	191	.....3
8.....	201	.....5
6.....	209	.....8
9.4.....	215	.....15
9.8.....	229	.....35
10.....	246	.....85
10.1.....	264	.....180
10.2.....	294	.....300
10.3.....	338	.....440
10.5.....	343	.....50
11.....	353	.....20
12.....	356	.....3

Hallado: 10.25; puesto: 10.35 % ; Desviación: -0.96 %

Tabla n.º 4

Exp. núm. 32



Valoración con arsenito sódico.

a	b	
c. c	m. v	$\Delta b$
arsenito	E. N	$\Delta a$
0.....	192	
0.2.....	208	
0.5.....	208	
1.....	211	.....6
2.....	214	.....3
4.....	218	.....2
5.....	222	.....2
7.....	228	.....6
8.0.....	235	.....7
8.5.....	239	.....8
9.....	244	.....10
9.4.....	250	.....15
9.6.....	256	.....30
9.8.....	264	.....40
9.85.....	273	.....90
9.95.....	295	.....220
10.05.....	392	.....970
10.15.....	408	.....160
10.3.....	422	.....93
10.6.....	433	.....37
11.....	447	.....35
12.....	465	.....18

Hallado: 10.0 % ; puesto 10.15 % ; Desviación: -1.47 %

Tabla n.º 5

Exp. núm.	Temperatura	COMPOSICION DE LA SOLUCION						SALTO DE POTENCIA			GASTO		Desviación %	OBSERVACIONES
		Cl <sub>2</sub>	Hg	Na	OH	Na	OH	Desde	Hasta	Valor absolut. m. v/cc	Hallado	Calculado		
				(25 % <sub>10</sub> )	(50 % <sub>10</sub> )	(40 % <sub>10</sub> )	H <sub>2</sub> O							
63	70°	20	20	»	»	4	120	(?)	(?)	10.6	(?)	(?)	No se observa el salto	
64	70°	20	20	»	»	4	120	(?)	(?)	10.6	(?)	(?)	No se observa al salto	
65	70°	20	40	»	»	4	100	-300	-366	10.85	10.85	+2.3	No va bien	
66	70°	20	40	»	»	4	100	-320	-338	11.05	10.6	+4.2	No va bien	
67	70°	20	60	»	»	4	70	-310	-370	10.75	10.6	+1.4	Marcha bien	
68	70°	20	60	»	»	4	80	-341	-418	10.75	10.6	+1.4	id. id.	
69	70°	20	80	»	»	4	60	-309	-409	10.65	10.6	+0.47	id. id.	
70	70°	20	80	»	»	4	60	-315	-420	10.70	10.6	+0.94	id. id.	
71	70°	20	100	»	»	4	40	-313	-444	10.55	10.6	-0.47	id. id.	
72	70°	20	100	»	»	4	40	-281	-389	10.55	10.6	-0.47	id. id.	
73	70°	20	120	»	»	4	20	-297	-468	10.50	10.6	-0.94	id. id.	
74	70°	20	120	»	»	4	20	-384	-486	10.55	10.6	-0.47	id. id.	
75	70°	20	140	»	»	4	»	-301	-454	10.45	10.6	-1.4	id. id.	
76	70°	20	140	»	»	4	»	-308	-470	10.55	10.6	-0.47	id. id.	

Tabla n.º 6

Exp. núm. 67

Solución: 20 % Cl<sub>2</sub> Hg + 4 % IK (40%) + 60 % Na OH (25%)  
 + 80 % H<sub>2</sub> O                      Elect. cal.—Pt                      t=70°

Valoración: con Cl<sub>8</sub>Sb

a c/c Cl <sub>8</sub> Sb	b m. v E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a c/c Cl <sub>8</sub> Sb	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0	188		9.7	241	
0.2	193	.25	9.9	244	15
0.5	194	3	10.05	248	20
1	197	6	10.2	254	30
2	198	1	10.3	257	30
4	202	2	10.4	262	50
6	208	3	10.5	268	60
7	214	6	10.55	281	130
8	221	7	10.65	296	150
8.5	225	8	10.70	310	140
9	230	10	10.80	370	600
9.35	233	7	10.9	406	360
9.5	237	20	11	425	190
9.7	241	20	12	456	31

Hallado: 10.75; Puesto: 10.6; Desviación: + 1.4 %

### Exp. núm. 70

Solución: 20 %  $\text{Cl}_2 \text{Hg}$  + 4 %  $\text{IK}$  (40%) + 80 %  $\text{Na OH}$  (25%)  
 + 60 %  $\text{H}_2 \text{O}$       Elec. cal.—Pt       $t=70^\circ$

Valoración: con  $\text{Cl}_8\text{Sb}$

a	b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a	b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
c/c	m. v		c/c	m. v.	
$\text{Cl}_8\text{Sb}$	E. N		$\text{Cl}_8\text{Sb}$	E. N.	
0	184		9.7	231	
0.2	188	20	9.9	235	20
0.5	190	7	10.05	239	20
1	191	2	10.2	244	25
2	193	2	10.3	248	40
3	196	3	10.4	254	60
4	198	2	10.5	262	80
6	206	4	10.55	274	120
7	210	4	10.65	315	410
8	216	6	10.75	420	1050
8.5	219	6	10.80	436	160
9	223	8	11.0	470	170
9.4	227	10	11.5	518	96
9.55	229	10	12.0	546	56
9.7	231	10	13	558	12

**Hallado: 10.7; Puesto: 10.6; Desviación: +0.94%**

### Exp. núm. 73

Solución: 20 %  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  + 6 %  $\text{IK}$  (40%) + 120 %  $\text{Na OH}$  (25%)  
 + 20 %  $\text{H}_2\text{O}$                       Elect. cal.—Pt                       $t=65^\circ$

Valoración: con  $\text{Cl}_3\text{Sb}$

a c/c $\text{Cl}_3\text{Sb}$	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	a c/c $\text{Cl}_3\text{Sb}$	b m. v. E. N.	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$
0.....	192		9.1..	252	
0.2.....	204	.60	9.85.....	256	.20
0.5.....	207	.10	10.0.....	260	.20
1.....	209	.4	10.2.....	267	.35
2.....	213	.4	10.3.....	273	.60
4.....	217	.2	10.35.....	281	.80
6.....	225	.4	10.45.....	297	.160
7.....	228	.3	10.55.....	468	.1710
8.....	234	.6	10.60.....	555	.870
8.5.....	238	.8	10.7.....	587	.320
9.....	242	.8	10.8.....	603	.160
9.35.....	246	10	11.0.....	620	.85
9.5.....	249	.15	11.5.....	650	.60
9.7.....	252	.15	12.....	668	.36
			13.....	680	.12

Hallado: 10.5 % ; Puesto: 10.6 % ; Desviación:—0.94 %

## BIBLIOGRAFIA

- (1) C. del Fresno y L. Valdés, *Z. anorg. Chem.* 183, 251, 258 (1929); *Anal. Soc. Españ. Fis. Quim.* 27, 368, 595, (1929).—C. del Fresno y E. Mairlot, *Z. anorg. Chem.* 212, 331; (1933), 214, 73, (1933), *Anal. Soc. Españ. Fis. Quim.* 30, 254, (1932); 31, 122, 531, (1933); 32, 280, (1934); *Rev. Acad. Cienc. Madrid*, 30, 315, (1933).
- (2) C. del Fresno y E. de Lafuente, *Gazz. Chim. Ital.* 68, 619, (1938).
- (3) W. Hiltner. *Z. Anal. Chim.* 98, 39, (1933).
- (4) F. L. Hahn y G. Weiler, *Z. Anal. Chim.* 69, 417, (1926).