

APLICACIONES ANALITICAS DEL Sn (II) EN DISOLUCIONES DE CARBONATO SODICO

POR

R. RINCON SANCHEZ

Laboratorio de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

I

INTRODUCCION

Desde hace algunos años se viene trabajando en los laboratorios de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Oviedo, bajo la dirección del profesor Arribas Jimeno, acerca de la utilización del carbonato sódico en análisis químico, particularmente en el aspecto referente a su empleo como agente separador de aniones y cationes en las preparaciones de los llamados extractos sódicos o disoluciones preparadas de aniones y como reactivo solubilizante del grupo primero de cationes (cationes solubles en el carbonato sódico) en la Marcha Analítica sin precipitación de sulfuros del citado Profesor Arribas (1).

La finalidad que persiguen estos trabajos es esclarecer el quimismo de los procesos que tienen lugar durante el tratamiento de problemas líquidos con disoluciones de carbonato sódico, quimismo que puede ser muy complicado en casos de coexistencia

de iones diversos compatibles en medio ácido, pero que pueden reaccionar entre sí al alcalinizar el problema con carbonato sódico, poniéndose de manifiesto fenómenos redox, precipitaciones o disoluciones inducidas, efectos topoquímicos, etc., que no han sido estudiados con la atención y amplitud debidas a pesar de que este reactivo se ha venido utilizando casi desde los albores del análisis químico.

En efecto, con anterioridad a los trabajos de esta cátedra sólo aparecen en la literatura, concernientes a los estudios que abordados aquí, los de Taimini y Manohar-Lal (2) referentes a una sistemática en la investigación de aniones en la que se tiene en cuenta que en los "extractos sódicos" se han de encontrar algunos radicales metálicos procedentes de hidróxidos anfipróticos, y los de G. B. Salaria (3) en donde se examina el comportamiento de diferentes iones frente a una mezcla de carbonato e hidróxido sódicos para conseguir un procedimiento de análisis de aniones y cationes que pueden encontrarse en los líquidos procedentes del tratamiento.

Sin embargo, en ninguno de los trabajos citados se hace un estudio amplio de las correlaciones que pueden tener lugar entre los diversos iones que pueden coexistir en medio alcalino. Así, por ejemplo, en el esquema general de análisis que consignan Taimini y Manohar-Lal (2), en la parte IV de su trabajo, no tienen en cuenta la posible presencia de iones derivados del estaño y del antimonio, que frecuentemente se encuentra en los extractos sódicos, así como la existencia en dichos extractos de compuestos de Hg(II), de los que sólo hacen mención en la citada parte IV, pero sin indicar el estado de valencia en que el mercurio puede encontrarse y las dificultades que su presencia entraña.

El interés por estos estudios en los laboratorios de esta Cátedra tuvieron su iniciación durante los ensayos efectuados para la elaboración de la "Marcha Analítica de cationes sin precipitación de sulfuros" citada (1), en la que se inicia la sistemática mediante tratamiento del problema con carbonato sódico con objeto de separar conjuntamente los aniones, incluidos los que pueden perturbar el análisis de los cationes, y aquellos elementos catiónicos que originan iones estables en el medio alcalino proporcionado

por el reactivo, alguno de los cuales como los derivados del arsénico, volframio, molibdeno, vanadio y uranio, son más fáciles de separar y reconocer en los extractos sódicos que incluidos en los grupos de cationes de las marchas analíticas clásicas.

Tanto en estas experiencias, como en posteriores trabajos realizados en la Cátedra, se ha observado que los fenómenos que pueden ocurrir durante el tratamiento con carbonato sódico en un problema con varios iones pueden ser muy distintos de cuando se considera un ion aislado y que estos fenómenos son tan variados y dependen de tantas circunstancias que exigían un estudio gradual y sistemático, ya que era imposible abarcar en uno sólo todas las variables que pueden influir en las múltiples combinaciones de los posibles iones integrantes de un problema.

La importancia e interés de este estudio radica en el hecho de que el uso del carbonato sódico es una operación habitual en los laboratorios de Química, bien en procesos de disgregación de insolubles, bien en la corriente "separación" de aniones y cationes y que para obtener resultados reales y correctos en todos los casos habrá que conocer el quimismo de todos los procesos posibles, las transformaciones que pueden experimentar todos los iones existentes y las interacciones entre los mismos durante el tratamiento.

De otra parte, de dicho estudio siempre saldrán consecuencias de tipo analítico, buscando nuevos horizontes en el desarrollo de la Química Analítica.

Así, en la reciente tesis doctoral de R. Moro (4), realizada en esta Cátedra, se inicia el estudio de este problema con generalidad y amplitud conveniente y, como consecuencia de dicha tesis, se da cuenta en (5) del comportamiento analítico del catión Hg (II) y de sus complejos en disoluciones de carbonato sódico en mezclas binarias con treinta y seis cationes, indicando cuáles son los que favorecen la precipitación del óxido o de sales básicas del mercurio o los que inducen la disolución del Hg (II); la acción solubilizante o precipitante, según los casos, del propio mercurio y los fenómenos redox que pueden tener lugar durante el tratamiento.

También, como consecuencia de dicha tesis, se informa en (6) acerca del comportamiento de treinta y ocho cationes cuando

se tratan aisladamente con soluciones de carbonato sódico 0,5 M y de los ensayos generales de aniones que pueden ser interferidos por la presencia de radicales metálicos en las disoluciones preparadas.

Otra consecuencia de dicho estudio es el empleo, por vez primera (7), del Sn(II) como reactivo reductimétrico para efectuar volumetrías redox en medio de carbonato sódico, aprovechando la mayor estabilidad de dicho catión en el citado medio que en alcalinidades más fuertes, la ausencia de dismutación y la escasa perturbación del oxígeno atmosférico, consiguiéndose valorar así el ion $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, lo que sugiere amplias posibilidades analíticas.

Siguiendo la pauta de trabajo iniciada en los precedentes trabajos de esta Cátedra, ya citados, en la presente Memoria se plantea el estudio del Sn(II) frente a los distintos aniones y cationes que con él pueden coexistir, en mezclas binarias, cuando se tratan con disolución de carbonato sódico. De este estudio se sacan consecuencias analíticas de tipo cuali y cuantitativo.

Especial interés se ha puesto en el estudio de las valoraciones redox posibles con Sn (II) de aquellos iones que pueden ser reducidos en el medio alcalino proporcionado por la hidrólisis del carbonato sódico, vistas las ventajas de este medio respecto a las valoraciones en medios alcalinos más fuertes.

La investigación queda ordenada de la manera siguiente:

En una primera parte se investiga el comportamiento del Sn(II) frente a los distintos cationes que con él pueden coexistir, determinando cuáles son los que favorecen su precipitación, los que inducen su disolución y los que provocan fenómenos de reducción.

A partir de los datos encontrados en estos ensayos, se establecen unas sugerencias respecto a las posibilidades de investigación deducidas de los resultados obtenidos en el tubo de ensayo, adaptando dicha investigación a las posibilidades de instrumental del laboratorio.

En consecuencia, se estudia potenciométricamente el comportamiento del Sn(II) como reductor en medio alcalino de carbonato

sódico; la estabilidad de dicho Sn(II) en medios alcalinos y los posibles procesos redox cuantitativos a que puede dar lugar.

Vista la inestabilidad del Sn(II) en disoluciones clorhídricas corrientes y la mayor estabilidad frente al oxígeno atmosférico en disoluciones en polialcoholes, se ensaya y estudia la disolución de cloruro estannoso en mezclas de glicerina y etanol, haciendo ensayos comparativos respecto a la estabilidad del Sn(II) y de su poder reductor en la disolución alcohólica y en la clorhídrica.

Como consecuencia de este estudio, en la segunda parte de esta Memoria se estudia de una manera exhaustiva la valoración de los aniones ferricianuro y cromato en medio alcalino de carbonato sódico con el Sn(II), por ser dichos iones entre los numerosos factibles de ser reducidos, los que mayores posibilidades tienen de ser valorados cuantitativamente mediante procedimiento sencillo y práctico.

Se ensayan y proponen diversos indicadores para detectar el punto final y se aplica el procedimiento a la resolución de casos de análisis aplicados.

Finalmente, se consignan las conclusiones alcanzadas y la bibliografía consultada.

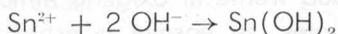
II

COMPORTAMIENTO ANALITICO DEL Sn(II) EN DISOLUCIONES DE CARBONATO SODICO FRENTE A LOS DISTINTOS CATIONES

En los textos usuales de Química Analítica se informa que cuando se adiciona una disolución de carbonato sódico sobre otra de cloruro estannoso se obtiene un precipitado blanco gelatinoso de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, insoluble o muy escasamente soluble en exceso de reactivo (diferencia con álcalis fuertes).

Podría sospecharse la formación de algún carbonato más o menos básico: sin embargo, en la bibliografía no se encuentran referencias a esta posibilidad (8) y sí la precipitación del hidró-

xido como consecuencia de la aparición de hidroxiliones en la hidrólisis del CO_3^{2-} :



Sin embargo, para que la disolución total ocurra es preciso una concentración grande de OH^- , que no proporciona la hidrólisis del carbonato sódico.

En la fig. 1, tomada de G. Charlot (9), se representa gráficamente la solubilidad del $\text{Sn}(\text{OH})_2$ en función del pH.

Se observa en la misma que es preciso un pH superior a 12 para que la formación del estannito sea total.

El pH de una solución 0,5 M de carbonato sódico (que es la que vamos a utilizar) teóricamente valdrá:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \log (\text{sal}) = \\ &= 7 + 5,1 - 0,15 = 11,95 \end{aligned}$$

Si se tienen en cuenta los factores de actividad correspondientes, que han de ser pequeños por la fuerte concentración salina en que se opera, el pH real ha de ser más bajo.

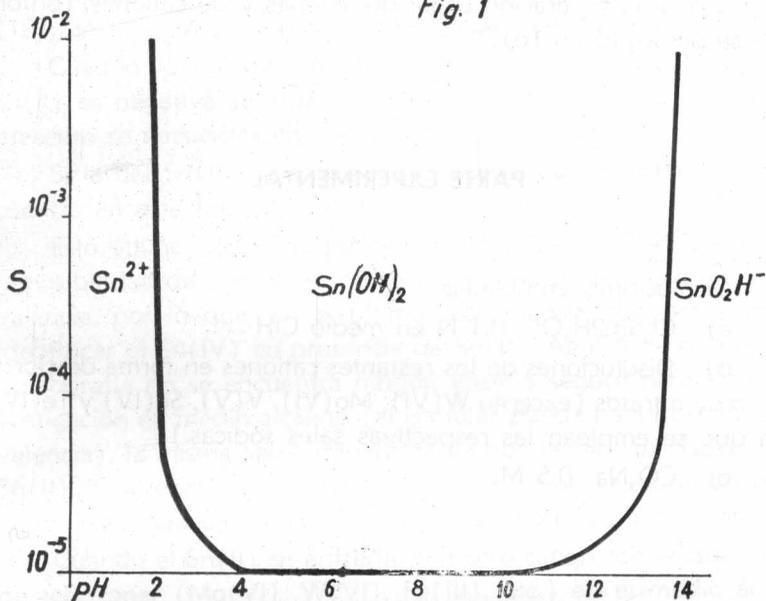
Efectivamente, medido éste en peachímetro Beckman, modelo G, con electrodo de vidrio como indicador, resulta tener la citada disolución un valor de pH 11,6 a la temperatura ambiente.

Insistimos sobre este hecho porque en el transcurso de las experiencias hemos encontrado que la acción del carbonato sódico sobre el $\text{Sn}(\text{II})$ puede ser muy diferente a cómo nos indican los textos.

En efecto, según las circunstancias y de una manera especial según sean los cationes coexistentes, el $\text{Sn}(\text{II})$ puede no precipitar nada pasando íntegramente a la solución, la precipitación puede ser sólo parcial, o bien hacerlo totalmente poniéndose de manifiesto fenómenos claros de disolución o precipitación inducidas, no solamente de algunos cationes sobre el $\text{Sn}(\text{II})$ sino también de este mismo sobre otros que, cuando están solos, se comportan frente al carbonato sódico de una manera distinta a cuando se encuentran juntos con el $\text{Sn}(\text{II})$.

*Solubilidad aparente del hidróxido de Sn(II)
en función del pH.*

Fig. 1



Además pueden ponerse de manifiesto fenómenos de reducción con aquellos cationes que siendo compatibles con el Sn(II) en medio ácido (Bi (III), Ag (I)...) no lo son en medio alcalino.

Por consiguiente, parece oportuno realizar un estudio experimental de lo que ocurre con cada catión para sacar luego las oportunas consecuencias analíticas.

Para evitar la influencia de la formación de posibles complejos del catión con aniones inorgánicos, se han utilizado exclusivamente soluciones clorhídricas de cloruro estannoso dihidratado y disoluciones de cloruros o de nitratos de los restantes cationes.

excepto, claro está, de Mo(VI), W(VI), V(V), Se(IV) y Te(IV), en los que se han empleado las correspondientes sales sódicas.

No se han ensayado el Hg(II) y sus complejos por haber sido estudiados ya por S. Arribas y R. Moro, (4) y (5).

En cuanto a la disolución de carbonato sódico, se ha usado en concentración 0,5 M por ser ésta la óptima cuando el reactivo se utiliza para la separación usual de aniones y de cationes, conforme se demostró en (6).

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas:

- a) $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 N en medio ClH.
- b) Disoluciones de los restantes cationes en forma de cloruros o de nitratos (excepto W(VI), Mo(VI), V(V), Se(IV) y Te(IV) en que se emplean las respectivas sales sódicas.)
- c) CO_3Na_2 0,5 M.

PROCEDIMIENTO

A cinco gotas de la solución de cloruro estannoso se añaden otras cinco del catión a ensayar y carbonato sódico hasta reacción alcalina, más 5 ml. en exceso. Se agita y se hierve durante unos cinco minutos, reponiendo el volumen evaporado con agua destilada. Se centrifuga y se comprueba, tanto en el precipitado como en la solución, la presencia de estaño y si éste se encuentra al estado divalente, así como el grado de oxidación del catión coexistente.

La presencia de estaño se comprueba por la reacción de luminiscencia, suficientemente sensible y específica y común a to-

dos los compuestos de estaño (10), y la de Sn(II) por adición de unas gotas de Cl_2Hg al propio extracto sódico. En este medio alcalino, la reducción por el Sn(II) del Hg(II) llega siempre a mercurio metálico, negro pardo, sin pasar por el Cl_2Hg_2 blanco, como ocurre cuando se verifica la reacción en medio ácido. Este ensayo constituye una modificación a la reacción a la gota sobre papel, propuesta por Tananaeff (11) y descrita por F. Feigl (12), en la que se emplea anilina como alcalinizante.

Cuando la reacción de luminiscencia es positiva y la del Sn(II) es negativa se entiende, lógicamente, que todo el estaño presente se encuentra en valencia cuatro.

Si la del Sn(II) es positiva, se informa que el estaño se encuentra en esta forma.

Esto último puede no ser rigurosamente exacto ya que cabe la posibilidad de que el estaño se distribuya en ambos grados de valencia, por lo que, en el último caso, habría que proceder a identificar el Sn(IV) en presencia de Sn(II). Aparte de que en la bibliografía no se encuentra ningún ensayo seguro para esta investigación en medio alcalino (al acidular puede haber cambio de valencia), la misma sería inoperante ya que la fácil oxidación del Sn(II), favorecida en medio alcalino, es causa siempre de que existan cantidades más o menos grandes de Sn(IV) junto a Sn(II).

Cuando el Sn(II) se enfrenta con otro catión con el que puede reaccionar (Mo(VI), W(VI), Fe(III), etc.) en el medio ácido en que se encuentra disuelto el cloruro estannoso, el tratamiento con carbonato sódico se ha realizado añadiendo el cloruro estannoso sobre la mezcla de carbonato de sodio y la disolución a ensayar de la sal, circunstancia que se menciona en la Tabla correspondiente.

En la Tabla I se consignan los resultados obtenidos y las observaciones interesantes.

TABLA I

Comportamiento del Sn (II) en presencia de otros cationes con solución de CO_3Na_2 0,5 M. a ebullición.

CATION	PRECIPITADO		SOLUCION	OBSERVACIONES
	Color y abundancia	Naturaleza del ppdo.		
Sn (II) (sólo) +	Blanco, pequeño	Sn(OH)_2	Sn (II)	Si la concentración de Sn (II) es baja, a ebullición no precipita nada. En frío la precipitación es mayor.
Ag (I)	Negro	Ag_2O Sn(OH)_4	Sn (IV)	Si se añaden las soluciones sobre el CO_3Na_2 el precipitado es negro de Ag_2O y Sn(OH)_4 . En frío el ppdo. es gris porque parte del ClAg no es reducido.
Hg (I)	Negro	Hgo	Sn (IV)	
Pb (II)	Blanco	$\text{CO}_3\text{Pb}_2(\text{OH})_2$ y Sn(OH)_2	Sn (II)	
W (VI)			Sn (II) y W (VI)	Este ensayo se ha realizado añadiendo el Cl_2Sn sobre la mezcla de CO_3Na_2 y WO_4Na_2 . Si se hace al revés, el ppdo. blanco amarillento o azul, según la acidez, que se obtiene al reaccionar los cationes desaparece durante el tratamiento.

			BI (III) (poco)	
Cu (II)	Pardo rojizo	Cu ₂ O y Sn(OH) ₄	Incolora Sn (IV)	Si se añaden las sales sobre el carbonato la reducción es más lenta. En frío la reducción es escasa y pasa Cu (II) a la solución.
Cd (II)	Blanco	CO ₃ Cd ₂ (OH) ₂	Sn (II)	En frío aparece ligera turbidez.
As (III)			Sn (II) As (III)	
As (V)			Sn (II) y As (V)	Ensayo efectuado añadiendo las disoluciones sobre el carbonato sódico. Al revés puede precipitar As. En frío, queda un ppdo. de Sn(OH) ₂ .
Sb (III)			Sn (II) Sb (III)	En frío queda un escaso ppdo. de Sn(OH) ₂ y Sb(OH) ₃ .
Sb (V)	Ligera turbidez		Sn (II) y Sb (V)	
Mo (VI)	Ligera turbidez		Sn (II) Mo (VI)	Ensayo realizado añadiendo el Cl ₂ Sn sobre la mezcla de CO ₃ Na ₂ y el MoO ₄ Na ₂ . Si se opera al revés el ppdo. o color azul de Mo ₅ O ₅ obtenido pasa a pardo de MoO(OH) ₃ que en parte queda retenido con los ppdos. de estaño y en parte pasa a la solución dando color pardo de MoO ₃ , poco estable. En frío ppta. parte de Sn(OH) ₂ .

TABLA I (continuación)

CATION	PRECIPITADO		SOLUCION	OBSERVACIONES
	Color y abundancia	Naturaleza del ppdo.		
Se (IV)	Rojo-pardo que pasa a negro grisáceo	Se ⁰	Sn (II) Se (IV)	Ensayo realizado añadiendo el Cl ₂ Sn sobre la mezcla de carbonato sódico y selenito. Si se opera con seleniato tiene el mismo comportamiento. En frío reducción parcial y ppta. Se rojo elemental, coloidal.
Te (IV)	Negro	Te ⁰	Sn (IV)	Ensayo realizado añadiendo Cl ₂ Sn sobre la mezcla de CO ₃ Na ₂ y el telurito. El Te (VI) también es reducido.
Fe (II)	Pardo negro	Carbonato básico ferroso-férrico.	Incolora Sn (II) y Fe (II)	En frío ppta. carbonato básico ferroso.
Fe (III)	Pardo negro	Carbonato básico ferroso-férrico y Sn(OH) ₄	Incolora Sn (II)	Ensayo realizado añadiendo las disoluciones sobre el CO ₃ Na ₂ . En frío no hay reducción y se encuentra Fe (III) en la solución.
Cr (III)	Verde, abundante	Cr(OH) ₃ y Sn(OH) ₂	Sn (II)	En frío parte del Cr (III) pasa a la solución, que toma color verde azulado.
UO ₂ ²⁺			Amarilla	En frío precipitado de Sn(OH) ₂ que

Ti (IV)	Amarillo pálido	Sn(OH) ₂ y TiO ₃ H ₂	Incolora Sn (II)	En frío pasan p-queñas cantidades de Ti (IV) a la solución.
Ce (IV)	Amarillo-gris	Sn(OH) ₂ Ce(OH) ₄	Sn (II)	Este ensayo se realizó añadiendo las soluciones sobre el CO ₃ Na ₂ .
Th (IV)			Sn (II) Th (IV)	En frío precipita algo de Sn(OH) ₂ .
Al (III)			Sn (II) Al (III)	En frío queda ppdo. de Sn(OH) ₂ y Al(OH) ₃ .
Be (II)	Ligerísima turbidez		Sn (II) Be (II)	En frío queda un pequeño ppdo. de Sn(OH) ₂ y Be(OH) ₂ .
V (V)			Sn (II) V (V)	Ensayo realizado añadiendo el Cl ₂ Sn sobre la mezcla de carbonato sódico y VO ₃ Na. Verificado al revés, el ppdo. verde de V(OH) ₃ obtenido al mezclar las sales pasa a pardo oscuro con car- bonato sódico y parte del V queda retenido en forma de VO(OH) ₂ sobre el pptdo. de Sn(OH) ₄ , y parte pasa a la solución como V ₂ O ₅ H ⁻ , pardo rojo.
Co (II)	Azul violeta abundante	Sn(OH) ₂ CO ₃ Co ₂ (OH) ₂	Sn (II)	
Ni (II)	Verde	Sn(OH) ₂ CO ₃ Ni	Sn (II)	En frío puede pasar Ni (II) a la so- lución.

TABLA I (continuación)

CATION	PRECIPITADO		SOLUCION	OBSERVACIONES
	Color y abundancia	Naturaleza del ppdo.		
Zn (II)	Blanco	$\text{CO}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_2$	Sn (II)	
Mn (II)	Gris pardusco	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ Mn_2O_3	Incolora Sn (II)	En fro la oxidación del Mn(II) es parcial y queda algo de Mn(II) en la solución.
Ca (II)	Blanco	CO_3Ca	Sn (II)	En frio ppta. algo de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
Sr (II)	Blanco	CO_3Sr	Sn (II)	En frio ppta. algo de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
Ba (II)	Blanco	CO_3Ba	Sn (II)	En frio ppta. algo de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
Mg (II)	Blanco, pequeño	$\text{CO}_3\text{Mg}_2(\text{OH})_2$	Sn (II) Mg (II)	En frio la pptn. del Mg es total y parcial la del Sn.

TABLA II

Cationes que precipitan totalmente con CO_3Na_2 0,5 M. a ebullición.

CATION	PRECIPITADO	COMPOSICION	OBSERVACIONES
Sn (IV)	blanco	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	
Ti (IV)	blanco	TiO_3H_2	En frío la precipitación no es total.
Ag (I)	Pardo	Ag_2O	No ppta. totalmente en frío
Ca (II)	blanco	CO_3Ca	
Sr (II)	blanco	CO_3Sr	
Ba (II)	blanco	CO_3Ba	
Mn (II)	blanco pardusco	CO_3Mn y MnO_3H_2	En frío predomina CO_3Mn .
Fe (II)	Negro pardusco	Mezcla de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y CO_3Fe	
Fe (III)	Pardo rojizo	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	
Cr (III)	Verde	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	
Ce (IV)	blanco- amarillo	Mezcla de $(\text{CO}_3)_2\text{Ce}$ y $\text{Ce}(\text{OH})_4$	
Cu (II)	Negro	CuO	
Ni (II)	Verde	CO_3Ni	En frío la precipitación no es total.
Co (II)	Azul	Carbonato básico	
Zn (II)	blanco	Carbonato básico	
Cd (II)	blanco	Carbonato básico	

TABLA III

Cationes que precipitan parcialmente con CO_3Na_2 0,5 M.
a ebullición.

CATION	PRECIPITADO	COMPOSICION	OBSERVACIONES
Sb (III)	blanco pequeño	Mezcla de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ y de SbO_4H_3	En frío la precipitación es mayor.
Sb (V)	No precipita		En frío precipita parcialmente.
Sn (II)	blanco pequeño	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	En frío la precipitación es mayor.
Hg (I)	Negro	Hg metálico	En la solución queda Hg(II).
Pb (II)	blanco	Carbonato básico	En frío la precipitación es menor.
Bi (III)	blanco	Carbonato básico	En la solución quedan indicios de Bi (III).
Al (III)	blanco pequeño	$\text{Al}(\text{OH})_3$	En frío la precipitación es mayor.
Be (II)	blanco pequeño	Carbonato básico	
Zr (IV)	blanco	Carbonato básico	
Hg (II)	Amarillo rojizo	HgO	En frío la precipitación es mayor.
Mg (II)	blanco	Carbonato básico	

Comparando estos resultados con los hallados por S. Arribas y R. Moro (6) operando en las mismas condiciones con los cationes aislados, y que se detallan en las Tablas II y III, tomadas de (4), se establecen las siguientes consecuencias:

Consideremos dos casos:

1.º Ausencia de fenómenos redox durante el tratamiento con carbonato sódico.

2.º Acción reductora del Sn (II) en el medio alcalino proporcionado por el reactivo.

PRIMERO.—Cuando el Sn (II) se encuentra sólo, la precipitación del Sn (OH)₂ nunca es total, pudiendo pasar íntegramente a la solución, en caliente, en forma de SnO₂H⁻, si su concentración es pequeña.

Existen cationes que favorecen la precipitación y otros que inducen la disolución; a su vez el propio Sn (II) puede actuar como inductor de la disolución de cationes que, estando sólo, precipitan con el carbonato.

Se tienen los siguientes subcasos o apartados:

a) **Favorecen la precipitación del Sn(OH)₂**, aquellos cationes que forman con el carbonato precipitados voluminosos o gelatinosos. Generalmente en estos casos el Sn(OH)₂ queda retenido por adsorción, impidiéndose la formación del estannito.

Tal ocurre con los cationes Pb (II), Cr (III), Ti (IV), Ce (IV), Co (II), Ni (II) y Mn (II).

b) **Favorecen la disolución**, no precipitando Sn(OH)₂, incluso en frío o haciéndolo muy débilmente, los siguientes cationes: W (VI), As (V), As (III), Sb (V), Mo (VI), V (V), Th (IV), Zr (IV) y Be (II).

c) El ión Sn (II) **induce la disolución** de los precipitados que se pueden formar por los siguientes cationes cuando están sólo: Sb (III), Sb (V), Zr (IV), Al (III), Be (II). La disolución de los precipitados inicialmente formados es total en caliente y, en el caso del Sb (V), ni siquiera precipita éste en frío.

Se observa, comparando los casos b) y c), que el efecto inductivo de disolución es mútuo en algunos cationes y que esto ocurre, generalmente, con aquellos cationes que tienden a formar hidróxidos anfóteros.

SEGUNDO.—Como es sabido, el Sn (II) es más reductor en medio alcalino que en medio ácido, como consecuencia de la disminución del potencial redox del sistema Sn (IV) / Sn (II) al formarse estannitos y que esta disminución es tanto mayor cuanto mayor es el pH.

Por lo tanto, ejercerá una acción reductora sobre aquellos cationes con los que, pudiendo coexistir en medio ácido, pueden ser reducidos en medio alcalino.

Este es un hecho ya sobradamente conocido y de él se derivan algunas reacciones clásicas de reconocimiento: por ejemplo, la identificación de Bi (III) con estannito. Pero no está estudiado lo que ocurra al pH 11,6, de las disoluciones de carbonato sódico y en las que la formación de estannito es sólo incipiente.

Por el contrario, los aniones derivados de los oxiácidos que tienen carácter oxidante en medio ácido, lo pierden en medio alcalino, por lo que siendo reducidos por el Sn (II) en dicho medio ácido, pueden ser compatibles en carbonato sódico o reaccionar de distinta manera.

Consideramos aquí los siguientes apartados:

a) **Cationes que son reducidos al estado elemental:**

Ag (I), Hg (I), Hg (II), Bi (III), Te (IV) y Se (IV).

Las reducciones son totales, incluso en frío, menos en los casos de Bi (III) y Se (IV). La reducción del Bi (III) no es total, ya que siempre se encuentra este catión en los extractos, aún operando en caliente. El Se (IV) sólo es reducido en caliente con velocidad apreciable y no totalmente, pasando el precipitado inicial rojo de selenio elemental a la variedad gris al persistir la ebullición. Este es un dato interesante ya que los textos de Química Analítica, por ejemplo (13), destacan como reacción diferencial de selenitos de teluritos, el que sólo los segundos son reducidos por el cloruro estannoso en medio alcalino.

b) **Cationes que son reducidos a grados de valencia inferior.**

El Cu (II) es reducido a Cu (I) con precipitación de Cu_2O rojo en caliente. La precipitación es completa a ebullición.

El Fe (III) es reducido parcialmente, en caliente, a Fe (II) con precipitación de carbonato básico.

c) Los volframatos, molibdatos y vanadatos, que son reducidos por el Sn (II) en medio ácido para originar compuestos azules de W (V) y Mo (V) o pardo-rojizos de V (IV), se compor-

tan de distinta manera según que el carbonato sódico se adicione sobre la mezcla de las disoluciones o sea el cloruro estannoso el que se añada a la mezcla del carbonato y la otra disolución.

En el primer caso, en el que se ha adicionado siempre un ligero exceso de cloruro estannoso, al alcalinizar con carbonato los fenómenos son ligeramente diferentes según el ión de que se trate.

Los volframatos, que originan con el Sn (II) en medio ácido precipitado blanco amarillento, o azul de W_2O_5 si la acidez es elevada, al añadir el carbonato desaparece el precipitado y la disolución queda incolora, no precipitando Sn (OH)₂ y encontrándose en la misma Sn (II) y W (VI).

El precipitado azul de Mo_2O_5 pasa a pardo con el carbonato sódico, por precipitación de $Mo(OH)_3$, que no se redissuelve totalmente y que retiene Sn(OH)₄. Las soluciones suelen ser pardo-amarillentas debidas al anión MoO_3^- , y otras veces ligeramente azuladas, comprobándose en ellas la existencia de Mo (V), Mo (VI), Sn (II) y Sn (IV); es decir, que las reducciones no son totales, ni los iones recuperan su valencia inicial como en el caso del W.

Con vanadato se obtiene, en principio, un precipitado verde, sin duda de V (III) y posiblemente de $V(OH)_3$, que pasa a pardo oscuro y luego a gris pardo al hervir con el carbonato sódico, quedando retenido parte del vanadio en forma de $V(OH)_2$ sobre el precipitado de Sn(OH)₄ y parte pasando a la solución como $V_2O_5H^-$, pardo rojizo. Tampoco aquí se recuperan las valencias iniciales.

En el segundo caso, es decir, añadiendo Cl_2Sn sobre la mezcla de carbonato sódico y la sal a ensayar, no se obtiene precipitado alguno salvo en el caso de MoO_4^{2-} donde aparece una ligera turbidez, y todo el Sn (II) pasa a la disolución.

SUGERENCIAS EN LA INVESTIGACION

Los resultados de las investigaciones precedentes sugieren varias hipótesis de trabajo.

Un camino interesante sería investigar las causas que motivan los procesos de precipitación o de disolución inducidas y en alguno de los cuales no parece sencilla la interpretación del quimismo que ha tenido lugar. En efecto, es sin duda sugestivo llegar a esclarecer si en los casos de disolución inducida se forman sales dobles solubles o complejos no bien definidos, así como dilucidar que tipo de compuestos insolubles pueden formarse en los casos de precipitación inducida.

Con los medios que actualmente dispone el laboratorio de la Cátedra sería imposible abordar esta investigación con posibilidades de llegar a conclusiones concretas. Más asequible es el estudio de los procesos de reducción que efectúa el Sn (II) en vista de sus aplicaciones cuantitativas, utilizando dicho catión como agente reductimétrico de valoración teniendo en cuenta las ventajas ya citadas que proporcionan los medios alcalinos originados por el carbonato sódico y los buenos resultados conseguidos en la valoración del $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ (6), único precedente de valoraciones con Sn (II) en este medio carbonatado.

Disponemos para ello de un valorador RADIOMETER tipo TTT 1, con electrodos de platino y de calomelanos.

Por consiguiente, se abordó este estudio, lo que exige un previo conocimiento del poder reductor del Sn (II) en medio alcalino para saber sus aplicaciones cuantitativas, de la estequiometría de los procesos y de la estabilidad de las disoluciones empleadas.

Como también pueden ejercerse reducciones sobre aniones oxidantes y otras sustancias no estudiadas en los ensayos precedentes, se incluyen éstas en el estudio que sigue.

III

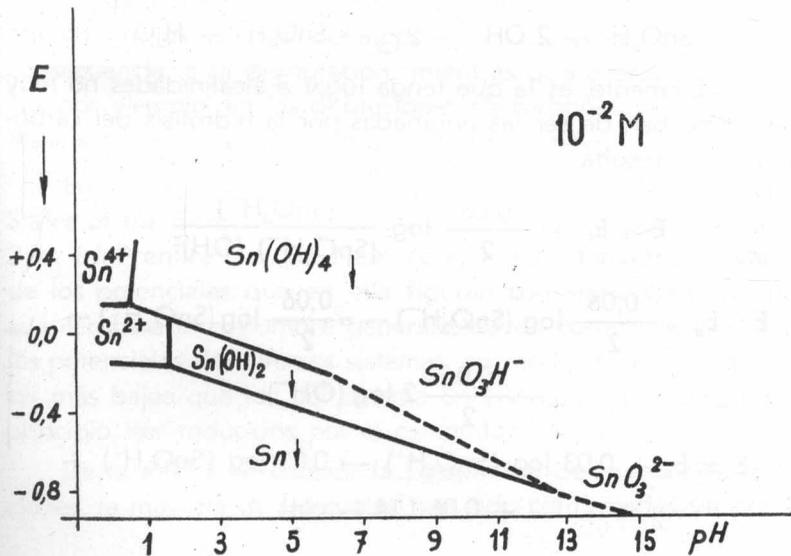
El Sn (II) COMO REDUCTOR EN MEDIO ALCALINO

Ya hemos indicado varias veces que el Sn (II) es más reductor en medio alcalino y que en este hecho, sobradamente conocido, se basan algunas reacciones muy útiles, como es, por ejemplo, la identificación del Bi (III) por el estannito sódico.

La fig. 2, tomada de Charlot (14), representa un diagrama de los valores que toman los potenciales del sistema Sn (IV) / Sn (II) en función del pH del medio.

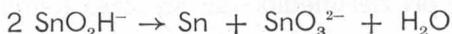
*Potenciales del sistema
Sn(IV)/Sn(II) en función del pH.*

Fig. 2



Se observa en dicho diagrama que el SnO_2H^- , que existe de una manera incipiente en las proximidades de pH 7, puede oxidarse ya a ese pH a SnO_3H^- , si bien, como es natural, la disolución total del $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sólo se logrará a alcalinidades mayores, en las proximidades de pH 13, conforme indica el diagrama, y la oxidación se verá favorecida con la alcalinidad.

También se desprende del mismo diagrama que a alcalinidades elevadas el ión estannito es inestable y puede dismutarse originando precipitado negro de estaño elemental, según la reacción



Precisamente a esta inestabilidad del estannito se debe el hecho de que no puedan ser aprovechadas para reducciones cuantitativas las magníficas propiedades reductoras del estannito en medios alcalinos fuertes y que las tentativas de esta valoración, como haremos constar más adelante, no dieran resultados satisfactorios.

Puede establecerse una relación matemática entre los valores del pH y el potencial que demuestra que éste último toma valores más bajos al aumentar el pH.

Aplicando la ley de Nernst a la ecuación



que, posiblemente, es la que tenga lugar a alcalinidades no muy altas, como han de ser las originadas por la hidrólisis del carbonato sódico, resulta:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(\text{SnO}_3\text{H}^-)}{(\text{SnO}_2\text{H}^-) (\text{OH}^-)^2}$$

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log (\text{SnO}_3\text{H}^-) - \frac{0,06}{2} \log (\text{SnO}_2\text{H}^-) -$$

$$- \frac{0,06}{2} 2 \log (\text{OH}^-)$$

$$E = E_0 + 0,03 \log (\text{SnO}_3\text{H}^-) - 0,03 \log (\text{SnO}_2\text{H}^-) +$$

$$+ 0,06 (14 - \text{pH})$$

$$E = E_0 + 0,03 \log (\text{SnO}_3\text{H}^-) - 0,03 \log (\text{SnO}_2\text{H}^-) + \\ + 0,84 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E = E'_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(\text{SnO}_3\text{H}^-)}{(\text{SnO}_2\text{H}^-)} - 0,06 \text{ pH},$$

$$\text{siendo } E'_0 = E_0 + 0,84$$

donde se ve que el pH actúa como sustractivo disminuyendo, en consecuencia, el potencial cuando el pH aumenta.

En el texto de Charlot y Gauguin (15) se encuentran los siguientes valores de los potenciales normales para los dos sistemas del estaño en medio alcalino.



Aunque ligeramente, el potencial del primer sistema es superior (en valores positivos) al del segundo, por lo que se puede cumplir la condición para que tenga lugar la dismutación del estannito, es decir, que "el valor del potencial del sistema ión dismutable / forma reducida, sea superior al valor del potencial del sistema ión dismutable / forma oxidada" (16).

Es evidente que un exceso de OH^- provoca un distanciamiento en los valores de ambos potenciales dando lugar, en consecuencia, a la dismutación, mientras que a alcalinidades bajas, por ejemplo, en las disoluciones de carbonato sódico en que trabajamos, la estabilidad del estannito es mayor.

En la Tabla IV, tomada de W. M. Latimer, en "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions", 2 th. Ed. Prentice Hall Inc. New York, 1952, y tomados los valores de los potenciales que en ella figuran con signo contrario para adaptarnos a la costumbre generalizada en Europa, se consignan los potenciales de diversos sistemas, en medio alcalino y que por ser más bajos que los del sistema Sn (IV) / Sn (II) pueden, en principio, ser reducidos por el estannito.

De la misma se deduce la posibilidad de numerosas reducciones, la mayoría de las cuales han sido confirmadas ya por los

TABLA IV

Potenciales de oxidación normales en disolución alcalina a 25° C.

	P A R	E _o volts.
Sn(II)/Sn(IV)	$\text{SnO}_3\text{H}^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2 e$	- 0,93
Te ^o /Te(IV)	$\text{Te} + 6\text{OH}^- = \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4 e$	- 0,57
Bi ^o /Bi(III)	$2 \text{Bi} + 6\text{OH}^- = \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6 e$	- 0,46
Se ^o /Se(IV)	$\text{Se} + 6\text{OH}^- = \text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4 e$	- 0,366
Cu ^o /Cu(I)	$2 \text{Cu} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	- 0,358
Cu ^o /Cu(II)	$\text{Cu} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 e$	- 0,258
Cr(III)/Cr(VI)	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3 e$	- 0,13
Cu(I)/Cu(II)	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 e$	- 0,08
Mn(II)/Mn(IV)	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2 e$	- 0,05
N(III)/N(V)	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	- 0,01
Se(IV)/Se(VI)	$\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,05
Hg ^o /Hg(II)	$\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,089
Co(II)/Co(III) (como amina)	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	+ 0,1
Hg ^o /Hg(I)	$2\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,123
Cl(III)/Cl(V)	$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,33
Ag ^o /Ag(I)	$2 \text{Ag} + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,344
Cl(V)/Cl(VII)	$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,36
Te(IV)/Te(VI)	$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,4
O ²⁻ /O ^o	$4 \text{OH}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4 e$	+ 0,401
Mn(IV)/Mn(VI)	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,60
Cl(I)/Cl(III)	$\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,66
Br(-I)/Br(I)	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^- = \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,76
O(-II)/O(-I)	$3 \text{OH}^- = \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,88
Cl(-I)/Cl(I)	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 e$	+ 0,89

ensayos consignados en el epígrafe II de esta Memoria y que figuran resumidos en las consecuencias a la Tabla I.

Además de los cationes ensayados en el epígrafe II, se han comprobado también, añadiendo cloruro estannoso a una solución 0,5 M de carbonato sódico que contiene disueltos los productos a ensayar, que el Sn (II) reduce a los siguientes compuestos:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	se reduce a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
CrO_4^{2-}	se reduce a $\text{Cr}(\text{III})$
MnO_4^-	se reduce a MnO_2
H_2O_2	se reduce a H_2O
ClO^-	se reduce a Cl^-
BrO^-	se reduce a Br^-
IO^-	se reduce a I^-

Sin embargo, los aniones IO_3^- , BrO_3^- y ClO_3^- , que son reducidos en medio ácido por el Sn (II) y que los dos primeros se utilizan para la valoración de las disoluciones clorhídricas de Sn (II), no son afectados con carbonato sódico, lo que, de otra parte, es natural dado el descenso del poder oxidante que dichos aniones experimentan en medio alcalino.

IV

ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE Cl_2Sn .

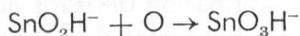
Es bien sabido que las disoluciones de cloruro estannoso se conservan mal por la lenta oxidación que experimentan debida al oxígeno atmosférico.

Este es un hecho natural, teniendo en cuenta las diferencias de potencial entre ambos sistemas, como puede verse en la Tabla IV.

La oxidación se verifica de acuerdo con las siguientes ecuaciones; en medio ácido:



y en medio alcalino



Según Miyamoto (18) la velocidad de oxidación en medio ácido es máxima para una normalidad en ácido igual a 0,25 N y, en medio básico, para una normalidad igual a 0, 2 N.

Filson y Walton (19) comprueban que la velocidad de oxidación crece con la concentración de iones hidrógeno entre $\text{pH} = 0,2$ y $\text{pH} = -0,25$.

Según Lachman y Tompkins (20) la velocidad de oxidación en medio clorhídrico es proporcional a la presión parcial de oxígeno y a la raíz cuadrada de la concentración en Cl_3SnH .

Varios investigadores han tratado de conservar las disoluciones de cloruro estannoso utilizando diferentes métodos.

La adición de estaño metálico es lógico que no sirva cuando se ha de emplear esta disolución como agente reductimétrico en valoraciones.

Se han propuesto muchas formas de conservar una disolución standard del reactivo en atmósfera de gas inerte. Parece ser que la más efectiva es la propuesta por Z. G. Szabó y E. Sugár (21) que utilizan atmósfera de CO_2 . Los autores estudian la oxidación del reactivo en función del tiempo, encontrando que, una vez establecida la disolución, el factor de la misma permanece prácticamente invariable y no se precisa una comprobación diaria del mismo.

La figura 3 muestra el dispositivo utilizado en este trabajo cuando hemos trabajado con cloruro estannoso en disolución clorhídrica.

Recientemente, Halina Basinska y Wieslaw Richcik (22) encuentran que soluciones de cloruro estannoso fuertemente acidificadas con clorhídrico son sólo débilmente susceptibles a la acción del oxígeno atmosférico y que no experimentan un apreciable cambio en la concentración de Sn (II). No hemos conseguido comprobar esta afirmación, aún trabajando a las concentraciones señaladas por los autores; las disoluciones de cloruro estannoso siguen siendo afectadas por el oxígeno atmosférico, tanto durante su conservación como en los propios procesos de valoración.

Por otra parte, la afirmación de estos autores está en discrepancia con antecedentes bibliográficos ya citados (19), según los cuales la velocidad de oxidación aumenta con la concentración de hidrogeniones y también con la concentración de halogenuros. Incluso Abel (23) sugiere una acción catalítica de los iones cloruro.

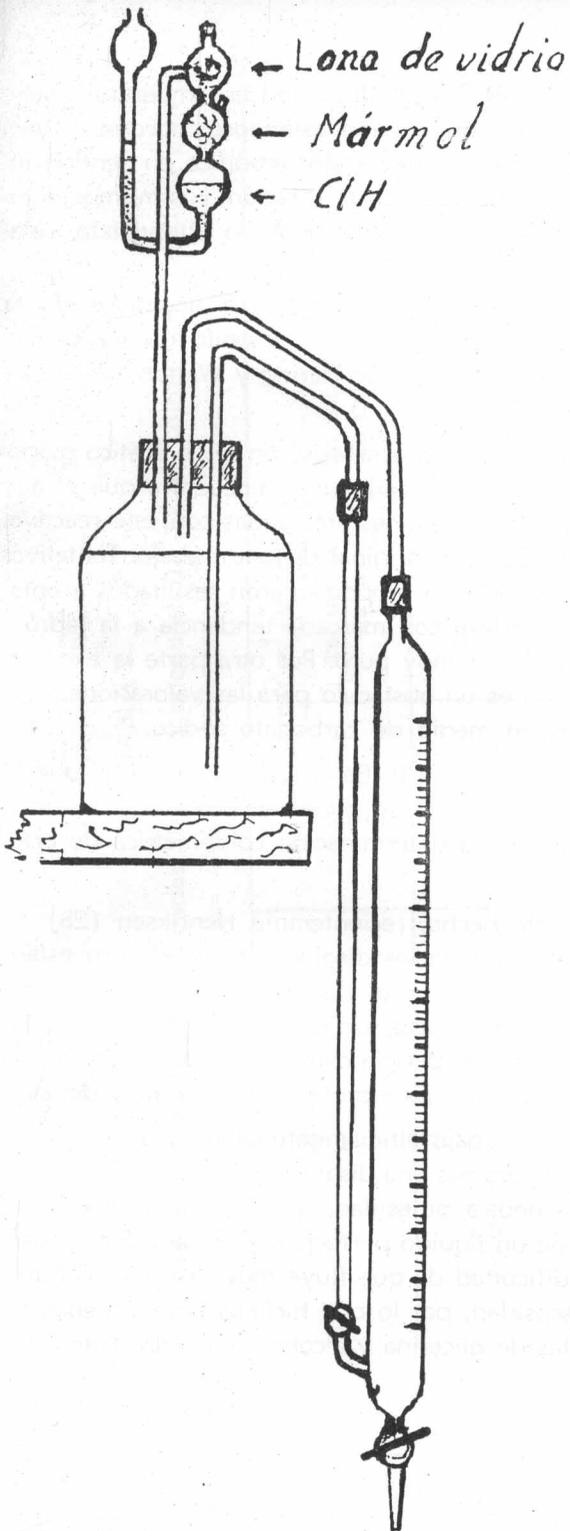


Fig. 3

Haring y Walton (24) encuentran que la temperatura tiene poco efecto en la oxidación del ión estannoso, porque si bien ella aumenta la velocidad de oxidación, modifica en sentido inverso la solubilidad del oxígeno en la solución. Los mismos autores comprueban que la luz, particularmente la ultravioleta, cataliza la oxidación.

Se han propuesto diversos catalizadores negativos de la oxidación: los azúcares, la glicerina, el arsenito de sodio y el ácido pícrico han sido utilizados por Haring y Walton (24) y las quinonas por Baker (25).

Las disoluciones de cloruro estannoso en ácido acético glacial han sido estudiadas por Shah (26), quien encuentra que el aire no interfiere en las determinaciones efectuadas con este reactivo. No hemos podido consultar el original de este trabajo. Tentativas realizadas en el laboratorio no proporcionaron resultados aceptables; la disolución es difícil, con marcada tendencia a la hidrólisis si el ácido acético no es muy puro. Por otra parte la excesiva acidez de la disolución es un obstáculo para las valoraciones que nosotros efectuamos en medio de carbonato sódico.

Hace pocos años Sletten y C. Bach (27) encontraron que la disolución de cloruro estannoso en glicerina conserva el reactivo, que ellos utilizaban para la determinación colorimétrica de ortofosfatos.

Basándose en este hecho, recientemente Henriksen (28) ha comprobado la estabilidad de las disoluciones de cloruro estannoso en glicerina y, mediante un análisis polarográfico, demuestra que al cabo de cinco meses pocos son los iones estannosos oxidados a estánnicos, por lo que, para la conservación del reactivo, no se precisa tomar precauciones para protegerle de la luz y del aire.

A la vista de este trabajo últimamente citado y a lo reciente de su publicación, preparamos una disolución 0,1 N de $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p. a.) en glicerina neutra bidestilada (p. a.). La disolución es lenta, pero se obtiene un líquido perfectamente claro. Sin embargo encontramos la dificultad de que fluye muy mal por las buretas debido a su viscosidad, por lo que hicimos unas pruebas de disolución en mezclas de glicerina y alcohol etílico absoluto. Tras

TABLA V

Tabla de potenciales y conductividades de cloruro estannoso 0,1 N. en disolución clorhídrica y en medio glicerina-etanol.

ACIDEZ	POTENCIAL EN mV. CONTRA E. S. C.			Conductivi- dades en $K\Omega / \text{cm}^{-1}$
	de la disolu- ción	En CO_3Na_2 0,5 M.	En sol. sat ^a de CO_3Na_2	
Disolución clorhídrica	+35 mV. (se estabiliza en + 10 mV.)	-390 mV. (se estabiliza en - 240 mV.)	-240 mV.	1 67×10^{-4}
Disolución en glicerina- etanol	+55 mV. (se estabiliza en + 40 mV.)	-260 mV.	-270 mV.	1 8844

varias tentativas encontramos como mezcla más adecuada la de tres partes de glicerina y una de etanol. El cloruro estannoso se *disuelve bien en esta mezcla y las disoluciones son más manejables para efectuar volumetrías.*

Estas disoluciones tienen el pH indicado en la Tabla V.

En cuanto a sus propiedades reductoras presenta las mismas que las de las disoluciones clorhídricas.

En la misma Tabla se indican las propiedades que han de ser útiles en este trabajo, comparadas con las de las disoluciones clorhídricas.

En las valoraciones realizadas en este trabajo se han efectuado determinaciones paralelas con la disolución corriente de cloruro estannoso 0,1 N. en ClH y la de glicerina-etanol. Claro está, que en cada caso se ha comprobado previamente si el agente oxidante a valorar puede afectar a los grupos hidroxilados de los alcoholes y sólo se han continuado las experiencias cuando se ha visto que esta acción secundaria no tiene lugar.

Además de la inestabilidad del estannoso en medio alcalino, originada por su fácil oxidación por el oxígeno atmosférico y la dismutación en estaño metálico y Sn (IV) cuando los medios son muy alcalinos, es también conocido el hecho de la descomposición espontánea del estannito en disoluciones diluídas de hidróxidos fuertes para originar un precipitado gris de óxido de estaño, según la ecuación:



descomposición que viene acentuada por la temperatura.

En disoluciones de carbonato sódico, esta descomposición no tiene lugar ni aún a la temperatura de ebullición. Este hecho sugiere que la estructura del estannito que se ha formado en el carbonato sódico sea distinta a la que tiene lugar en disoluciones de álcalis fuertes. En la bibliografía no se encuentra una concordancia respecto a la constitución de los citados estannitos.

Posiblemente, se origina un estannito de fórmula $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, cuyas disoluciones son estables aún a la ebullición (29).

Interesa, para efectos de aplicaciones cuantitativas, saber cuál es la cantidad de cloruro estannoso que puede disolverse en disoluciones de carbonato sódico y hasta qué punto es estable el Sn (II) en las citadas disoluciones.

Ensayos hechos con disoluciones de carbonato sódico de diversas concentraciones y a diversas temperaturas demostraron que la solubilidad aumenta con la temperatura y con la concentración. En el caso más favorable, disolución saturada de carbonato sódico a la temperatura de ebullición, la cantidad máxima de cloruro estannoso disuelto sin que se origine precipitado, ni siquiera después de enfriar, es aproximadamente 0,01 N. en $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En estas disoluciones el cloruro estannoso se oxida muy lentamente al aire en la primera hora, pero una vez iniciada la oxidación, ésta prospera con mayor velocidad y, al cabo de dos días, no existe Sn (II) en la disolución.

PARTE SEGUNDA

I

VALORACIONES CUANTITATIVAS

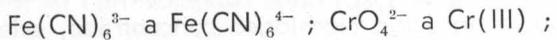
En la primera parte de esta Memoria hemos visto que, en presencia de carbonato sódico, el Sn (II) puede reducir a varias sustancias precipitando unas o pasando otras a grados de valencia inferiores.

Hacemos aquí un resumen de las reducciones que, en principio, pueden ser empleadas para valoraciones cuantitativas.

A.—Son reducidas al estado elemental las disoluciones de Ag (I), Hg (I), Hg (II), Bi (III), Au (III), Se (IV) y Te (IV). (No se han ensayado por no disponer de ellos, iones del Pt y familia).

B.—Es reducida a Cu_2O , en caliente, la disolución de Cu (II).

C.—Son reducidos a grados de valencia inferior los siguientes iones:



Con todas estas reacciones posibles se ha efectuado un estudio potenciométrico previo para ver las posibilidades de aplica-

ción a la valoración cuantitativa de los respectivos iones, una vez comprobada la ausencia de antecedentes bibliográficos en cuanto a la valoración en el medio en que trabajamos.

Después de estos ensayos preliminares se han escogido para un estudio más completo, exhaustivo en lo posible, aquellas reducciones que en dichos ensayos se ha visto que pueden dar lugar a procedimientos analíticos sencillos o que sean de mayor utilidad práctica que los precedentes. Esto no quiere decir que otras reducciones no puedan ser útiles desde el punto de vista cuantitativo, sino que, en principio, parece deducirse de su comportamiento potenciométrico que la puesta a punto de un procedimiento de valoración iba a ser laboriosa o requerir condiciones operatorias complicadas, o iba a ser poco útil desde el punto de vista práctico.

Mas adelante se consignarán las razones por las que se escogen unas reducciones y se rechazan otras.

Y como se van a seguir ya procedimientos cuantitativos, ello exige disponer de disoluciones de cloruro estannoso exactamente valoradas.

II

PREPARACION Y VALORACION DE UNA DISOLUCION 0,1 N DE CLORURO ESTANOSO

Se han preparado dos tipos de disoluciones: Una, la A), en medio clorhídrico; otra, la B), en una mezcla de tres partes de glicerina pura bidestilada y una de etanol absoluto; ambas a partir de la sal bihidratada $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, pura para análisis.

Para preparar la disolución A), se disuelve la cantidad teórica del producto en ácido clorhídrico concentrado, calentando ligeramente y se diluye al volumen requerido con agua previamente hervida de tal manera que la disolución quede aproximadamente 3 N respecto al ácido clorhídrico.

Para obtener la disolución B), la cantidad teórica de la sal se añade a 750 ml. de glicerina pura bidestilada (para análisis), en

frío, y se deja estar hasta disolución completa, en lo que se invierte aproximadamente una hora. No conviene agitar porque las burbujas de aire quedan fuertemente retenidas y pueden oxidar parte del Sn (II) que queda en su entorno. Se completa el volumen con alcohol etílico y se homogeiniza la mezcla.

VALORACION DE LAS DISOLUCIONES

La solución A) se deja estar dos días para su estabilización antes de proceder a la valoración de la misma.

Esta se ha efectuado por los procedimientos siguientes:

a) Mediante iodato potásico como sustancia tipo primario, empleando almidón como indicador del punto final (30). La valoración se lleva a efecto en presencia de abundante ClH; el almidón se adiciona cuando la disolución toma un color amarillo débil y el punto final se alcanza cuando desaparece el color azul por formación del ClI a partir del iodo inicialmente liberado por la acción del iodato sobre el ioduro originado en la valoración.

b) Con dicromato potásico tipo primario, con difenilamina como indicador, siguiendo las instrucciones de Szabó y Sugár (31).

c) Con ferricianuro potásico 0,1 N, preparado a partir de la sal pura de Merck para análisis, secado a 110° C, ya que el ferricianuro potásico es tipo primario. Sin embargo, se comprobó su factor por iodometría en presencia de SO_4Zn y almidón como indicador (32), resultando ser 0,1000 N exacto. La valoración del cloruro estannoso con este ferricianuro se ha hecho según las indicaciones de Szabó y Sugar (21) y también según Basinska y Richcik (22) con o-dianisidina como indicador.

En general se han obtenido concordancias en el factor; sin embargo, nos parece más seguras las valoraciones con iodato potásico y con ferricianuro según Szabó y Sugár.

Las soluciones se conservan en el dispositivo de la figura 3 y el factor se comprueba periódicamente, observándose que disminuye con el tiempo, si bien más lentamente que en el medio ambiente.

La solución B) no puede ser valorada por los dos primeros métodos por la posible acción de los oxidantes sobre el disolvente.

El mejor método de valoración de esta disolución es su contraste con el ferricianuro potásico en medio alcalino de carbonato sódico ya que en este medio, y en frío, el ión ferricianuro no actúa sobre la mezcla de glicerina y alcohol etílico.

El ferricianuro potásico a su vez, ha sido valorado por iodometría y con el cloruro estannoso en solución A). De esta manera se obtiene una correlación entre ambas disoluciones y las sustancias tipo primario que han servido para valorar la solución A).

En esta solución se comprueba el factor periódicamente comprobando que su concentración en Sn (II) permanece invariable, si se conserva en frascos bien tapados y de color topacio, incluso durante dos meses.

Se prueba potenciométricamente, con electrodos de platino como indicador y de calomelanos saturado, como referencia, el comportamiento de cada una de estas dos disoluciones frente a las siguientes 0,1 N, adicionadas a otra de carbonato sódico saturado, añadiendo cuando se considera necesario, agentes complejantes adecuados para evitar la formación de precipitado del catión a valorar en el carbonato.

1. **(NO₃)₃ Bi 0,1 N.**—Aún cuando en la parte primera de esta Memoria se ha visto que la reducción del Bi (III) por el Sn (II) no era total en disolución de carbonato sódico 0,5 M, porque siempre se encontraba Bi (III) en los extractos sódicos, en soluciones saturadas de carbonato sódico la precipitación es completa.

Se ensayó la valoración en presencia de tartratos, citratos y AEDT como agentes formadores de complejos con Bi (III). Los fluoruros y oxalatos no evitan la precipitación del Bi (III) con el carbonato.

En cada uno de los casos ensayados no se observaron cambios regulares en el potencial. Por lo regular, éste experimenta un cambio brusco con las primeras adiciones de Sn (II) y luego fluctúa irregularmente con descensos y subidas que no corresponden a la adición del reactivo. Hemos comprobado una gran tendencia del bismuto metálico precipitado a adherirse al elec-

trodo de platino, lo que puede falsear las indicaciones. No se han visto saltos definidos de potencial en las proximidades del punto final. Por estas razones se abandona el método.

2. **NO₃Ag 0,1 N.**—Se mantiene el Ag⁺ en disolución por formación del complejo amoniacal. Con las primeras gotas de Sn (II) se inicia la precipitación de plata metálica, primero coloide de color amarillo pardo, y luego negro, floculando el precipitado. Se observa en las proximidades de la equivalencia un salto de potencial de unos 300 mV. (de + 40 a — 250 mV.), pero el potencial es inconstante y tiende a recuperar valores positivos cuando desciende mucho.

Operando en atmósfera de CO₂, se obtienen mejores valores y las variaciones del potencial son más regulares.

De otra parte, no disponíamos de electrodos indicadores de plata, que seguramente, serían más apropiados.

Debido a esto y que el procedimiento, caso de ponerlo a punto, no iba a mejorar otros métodos de valoración de la plata, nos obligan a dejar este proceso como mera tentativa.

3.—**Cl₃Au 0,1 N.**—En gran exceso de carbonato sódico el Au (III) permanece en solución. El Sn (II) precipita de inmediato oro metálico de éstas disoluciones. No se encuentra, sin embargo, salto de potencial definido, ni cambios regulares en los valores del potencial.

Posiblemente la valoración cuantitativa por método potenciométrico pueda conseguirse con electrodo indicador de oro, del que no se dispone en el laboratorio.

4.—**Telurito potásico 0,1 N.**—Estas soluciones precipitan totalmente telurio elemental, negro, con Sn (II). No ha sido posible establecer una determinación de punto final mediante el sistema potenciométrico ya que el potencial adquiere pronto valores muy negativos y la presencia del oxígeno atmosférico interfiere seriamente.

5. No se han estudiado, desde este punto de vista, las disoluciones de Cu (II) y Se (IV) porque las respectivas reduc-

ciones tienen lugar en caliente, prácticamente a la temperatura de ebullición, lo que hace el proceso poco práctico desde el punto de vista cuantitativo.

Las determinaciones cuantitativas del Hg (II) y de sus complejos han sido estudiadas ya por S. Arribas y R. Moro (7).

6.—Permanganato potásico 0,1 N.—Estas disoluciones son reducidas con precipitación de MnO_2 hidratado, pardo. Potenciométricamente se prueba una variación paulatina en los valores del potencial con un salto de este de + 400 a + 280 mV. en las proximidades del punto de equivalencia con 0,1 ml. de Sn (II).

No obstante, no se tienen resultados reproducibles al variar la cantidad de permanganato. Posiblemente se formen diversos manganitos que influyen en el proceso de valoración.

Se efectuaron varias tentativas de valoración en presencia de pirofosfato sódico, oxalato sódico y fluoruro sódico para evitar la precipitación de compuestos del Mn (IV). Efectivamente en presencia de estas sustancias el Mn (VII) es reducido a Mn (III) si bien lentamente y con paso parcial a Mn (IV) con aparición de color pardo, que lentamente se decolora. Debido a esta reducción simultánea a grados de oxidación diferentes las variaciones de potencial son inconstantes.

7.—Hipoclorito sódico 0,1 N.—Estas disoluciones se reducen a Cl^- fácilmente por el Sn (II) en la alcalinidad proporcionada por el carbonato sódico. La valoración potenciométrica demuestra que, contrariamente a lo que sería de esperar, el potencial sube con las primeras adiciones de Sn (II), para descender después y originar un salto de potencial de unos 400 mV. (de + 375 a - 15 mV.) en las proximidades del punto de la equivalencia.

La presencia del cloro libre en las disoluciones de hipoclorito utilizadas, quizás justifique las oscilaciones del potencial y el que no tuviésemos valores reproducibles.

De otra parte en la valoración de estas disoluciones sólo podíamos emplear las disoluciones clorhídricas de Sn (II), ya que con las preparadas en etanol-glicerina el hipoclorito oxida también al disolvente.

Se hicieron tentativas con disoluciones de hipoclorito cálcico y con otras de cloramina T, para evitar la presencia del cloro libre, pero no encontramos resultados satisfactorios.

8. Se encontraron, sin embargo, muy buenos resultados, en principio, con disoluciones de ferricianuro potásico y de dicromato potásico, por lo que se escogieron estos oxidantes para hacer un estudio completo de su valoración con el Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico teniendo en cuenta las distintas variables que pueden afectar al procedimiento.

Por otra parte, siendo tanto el ferricianuro como el dicromato sustancias tipo primario y la utilidad práctica de estas valoraciones efectiva, por el hecho de que tanto en un caso como en el otro estos iones pueden encontrarse en disoluciones alcalinas, se justifica también el interés puesto en este estudio.

En los epígrafes que siguen se exponen tanto los antecedentes bibliográficos como las experiencias realizadas y los resultados encontrados.

III

VALORACION DEL ION FERRICIANURO

En medio alcalino son escasos los agentes oxidantes que pueden ser utilizados para volumetrías, ya que es sabido que los aniones oxidantes procedentes de los oxiácidos tienen su potencial redox muy disminuído a pH altos perdiendo así su carácter oxidante y no siendo utilizables para volumetrías.

El potencial del sistema ferri/ferrocianuro, de acuerdo con la Ley de Nernst, debería ser independiente del pH ya que los iones H^+ no entran a formar parte de las formas oxidada o reducida. Y en efecto, esto sucede para valores de pH comprendidos entre 4 y 13 en que el potencial normal del sistema permanece sensiblemente igual a 0,40 V. Pero para valores de pH superiores o inferiores a los indicados, hay un aumento del potencial positivo, más acentuado en la región ácida, llegando a un valor de 0,72 V. a $pH = 0$ y de 0,52 V. en solución de NaOH 5M.

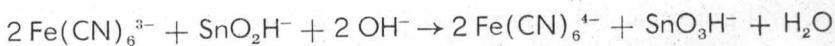
El hecho de que aumente el poder oxidante del ferricianuro en medio ácido parece que es debido a que el ácido ferrocianhídrico es más débil que el ferricianhídrico y, al aumentar la acidez, desaparecen más rápidamente los iones ferrocianhídrico, lo que motiva un aumento en la relación $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}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

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$$

El incremento del poder oxidante del ferricianuro en medios alcalinos, que son aquellos en los que vamos a trabajar, es un hecho bien conocido de antiguo. Lewis y Sargen (33), F. Müller (34), I. M. Kolthoff (35), C. del Fresno y L. Valdés (36), Willard y Manalo (37), y Charlot (38), lo citan en sus trabajos.

Posiblemente este aumento del poder oxidante del ferricianuro obedezca a una disminución mayor en la concentración del ión ferrocianuro al aumentar la alcalinidad, retrogradándose la disociación de la sal correspondiente más rápidamente que la del ferricianuro.

La figura 4 representa el diagrama de las variaciones del potencial en función del pH del sistema ferri/ferrocianuro que, comparado con el del Sn (IV) / Sn (II) de la figura 2, se observa que a pH \approx 12, que es el que nos proporcionan las disoluciones de carbonato sódico, hay una suficiente diferencia numérica en el valor de los mismos para que, en principio, sea cuantitativa la reacción siguiente:



Potenciales del sistema $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$
 en función del pH.

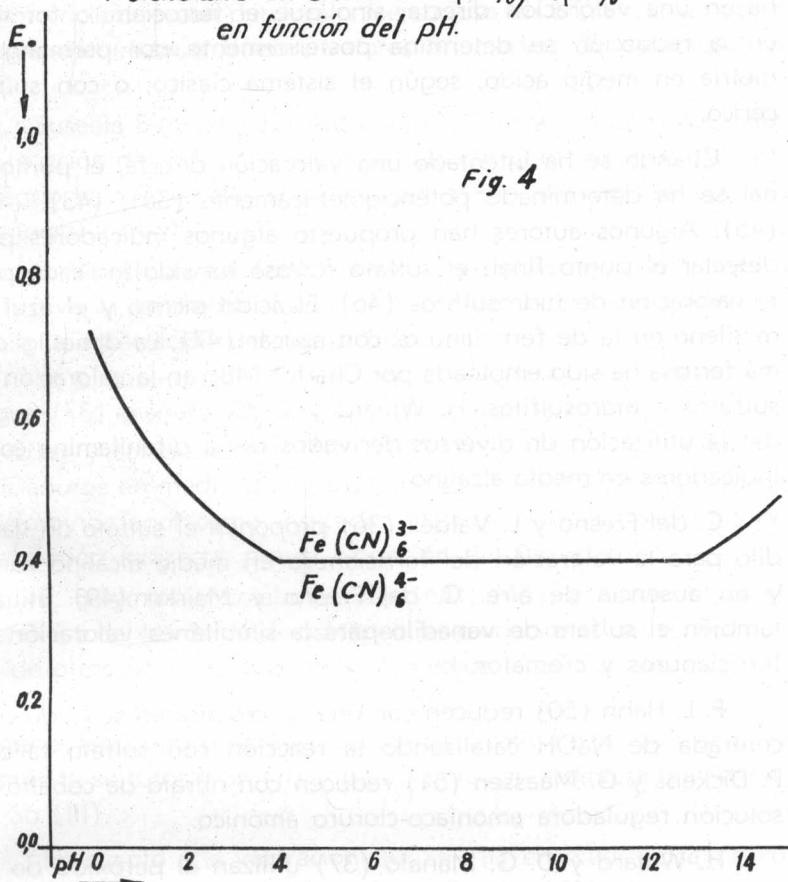


Fig. 4

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El ferricianuro potásico en diferentes medios alcalinos se ha empleado desde muy antiguo en la valoración de sales de As (III), Sb (III), Sn (II), Cr (III), Cd (II), Ni (II), Mn(II), Ce (III), Tl (I), V (IV), Hg (I),diversos compuestos de azufre, H_2O_2 , azúcares, formaldehido, sulfato de hidracina y otros compuestos orgánicos (39), (40), (41), (42).

En la mayor parte de estas determinaciones los autores no hacen una valoración directa, sino que el ferrocianuro formado en la reducción se determina posteriormente por permanganimetría en medio ácido, según el sistema clásico, o con sulfato cérico.

Cuando se ha intentado una valoración directa, el punto final se ha determinado potenciométricamente (36), (43), (44), (45). Algunos autores han propuesto algunos indicadores para detectar el punto final; el sulfato ferroso ha sido indicado para la valoración de hidrosulfitos (46). El ácido pícrico y el azul de metileno en la de ferricianuros con azúcar (47). La dimetilgloxima ferrosa ha sido empleada por Charlot (48) en la valoración de sulfuros e hidrosulfitos. H. Willard y D. G. Manalo (37) sugieren la utilización de diversos derivados de la difenilamina como indicadores en medio alcalino.

C. del Fresno y L. Valdés (36) proponen el sulfato de vanadilo para la valoración del ferricianuro en medio alcalino fuerte y en ausencia de aire. C. del Fresno y Mairlot (49) utilizan también el sulfato de vanadilo para la simultánea valoración de ferricianuros y cromatos.

F. L. Hahn (50) reducen con una sal crómica en solución concentrada de NaOH catalizando la reacción con sulfato talioso. P. Dickens y G. Maassen (51) reducen con nitrato de cobalto en solución reguladora amoníaco-cloruro amónico.

H. Willard y D. G. Manalo (37) utilizan el peróxido de hidrógeno en medio básico 3 M de NaOH y a 80°C ó 90°C.

Más recientemente M. G. Bapat y S. V. Tatwawadi (52) valoran con ferricianuro As (III), SeO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e hidracina espectrofotométricamente en presencia de tetróxido de osmio como catalizador.

B. R. Sant (53) determina hidracina en presencia de sulfato de cinc, hidroxilamina y nitritos en medios débilmente alcalinos.

F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas (54), (55) valoran en medio alcalino fuerte el ión ferricianuro con soluciones de perclorato mercurioso en presencia de ioduro potásico.

F. Lucena y Sánchez (56) efectúan una valoración directa del ión ferricianuro con perclorato mercurioso en presencia de tiocianatos encontrando buenos valores en medios de carbonato sódico.

Suseela Ba Saut (57) encuentra que el ácido ósmico cataliza la reacción del ferricianuro con sulfato de hidracina y As (III) pudiendo valorarse estas sustancias en medio alcalino fuerte y a la temperatura ambiente.

S. V. Tatwawadi (58) determina vanadio con ferricianuro y a la inversa, en medio alcalino, empleando un método fotométrico para la apreciación del punto final.

V. D. Anand (59) valora potenciométricamente, en medio alcalino, soluciones diluídas de cobalto con ferricianuro potásico. L. Erley y colaboradores (60), (61), (62), (63), determinan ferricianuros en medio de bicarbonato sódico con ácido ascórbico y dicloroindofenol como indicador y otros agentes oxidantes por valoración indirecta, previa oxidación del ferrocianuro.

F. Solymósi y colaboradores (64), (65), estudian el efecto catalítico del tetróxido de osmio en las oxidaciones del ferricianuro y de otros agentes oxidantes en medios alcalinos fuertes.

En trabajos de publicación reciente, Mitsuo Kiboku (66) emplea el ferricianuro potásico en medio alcalino para valorar directamente sulfuros y Sn (II) y para valoración indirecta del As (III) y Sb (III).

En cuanto a la valoración del Sn (II) en medio alcalino con ión ferricianuro, posiblemente fuera Palmer (42) el primero que intentó efectuar esta valoración en medio de NaOH concentrado con un exceso de ferricianuro, valorando luego con permanganato potásico el ferrocianuro formado. Opera fuera del contacto del aire.

Posteriormente C. del Fresno y L. Valdés (67) estudian el mismo proceso potenciométricamente, encontrando, en el caso del Sn (II) dificultades derivadas de la fácil oxidación del Sn (II) por el aire —trabajan en atmósfera inerte— y de la dismutación del estannito a las alcalinidades fuertes en que se verifica la oxidación.

Posiblemente, debido a estas dificultades, se justifique el hecho de que haya una laguna en la bibliografía desde 1929 en el trabajo de Del Fresno y colaboradores hasta 1963 en que se publica el del japonés Mitsuo Kiboku (66) que utiliza el ferricianuro en medio alcalino débil y en presencia de pirofosfato y trifosfato sódicos para valorar Sn (II).

Dada la similitud del trabajo japonés con nuestra investigación y aunque la cita en el Anal. Abstr. nos fue conocida cuando ya estaban nuestras experiencias bastante avanzadas, pedimos al autor una separata con ruego de su versión inglesa. Desgraciadamente nos la remitió en japonés y no hemos encontrado posibilidades de su traducción.

Del resumen inglés del trabajo citado, se infiere que valora el Sn (II) directamente con ferricianuro 0,1 N a pH 11 — 12,5 en presencia de $P_2O_7Na_4$ ó $P_3O_{10}Na_5$, probablemente como complejo para evitar la precipitación de hidróxidos o sales básicas de estaño.

Emplea cacotelina como indicador y encuentra, en concordancia con nuestras experiencias, que el Sn (II) a dicho pH es estable unos diez minutos sin que exista dismutación del mismo.

Hemos repetido, en lo que nos era conocido, el método propuesto por el autor japonés sin encontrar puntos de viraje en la cacotelina, lo que de otra parte era de suponer ya que dicho indicador necesita medios ácidos para su reducción por el Sn (II): posiblemente lo emplease como indicador externo, lo que hace el método poco práctico.

Tampoco, a nuestro entender, es necesario el uso del pirofosfato si la valoración se **hace a la inversa** (ferricianuro con Sn (II)) porque el punto final se alcanza sin precipitación alguna operando a la temperatura ambiente.

ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Hemos seguido el curso de la valoración potenciométrica empleando un valorador RADIOMETER tipo TTT 1, con electrodo de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia, para ver la influencia de las distintas variables y establecer el método más exacto.

Empleamos las siguientes disoluciones:

Ferricianuro potásico 0,1 N.—Preparada a partir de la sal pura, para análisis, de Merck. Aún cuando algunos autores (68) y (69) señalan que puede emplearse como sustancia tipo, previamente seco a 100°C, se ha valorado iodométricamente en presencia de sulfato de cinc, como ya hemos señalado antes, encontrando un factor igual a 1,000.

Cloruro estannoso 0,1 N.—Valorado en los dos tipos de disoluciones: clorhídrica (solución A), de factor 0'845) y en glicerina-etanol (solución B), de factor 0'897).

Carbonato de sodio, en solución 0,5 M y a saturación en agua previamente hervida.

PROCEDIMIENTO

A volúmenes variables de la solución de ferricianuro recogidos en un matraz de erlenmeyer de cuello ancho, se añaden unos 50 ml. de la solución de carbonato sódico y se valora potenciométricamente con las disoluciones de cloruro, agitando mecánicamente.

Se observa un salto de potencial para 0,1 ml. de la solución de cloruro estannoso de unos 200 mV. (desde unos 130 a —60 mV.).

En sucesivas valoraciones se han estudiado la influencia del carbonato sódico, la del oxígeno atmosférico, la concentración del ferricianuro y las diferencias existentes entre las soluciones A) y B).

a) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL CARBONATO SODICO.

C. del Fresno y L. Valdés (67) destacan que la reacción entre el ferricianuro y el Sn (II), en los medios alcalinos fuertes en que trabajan, va mejor a concentraciones de hidróxido potásico no muy elevadas y en frío, ya que a alcalinidades fuertes o en caliente puede haber dismutación o se encuentran valores inconsistentes en el potencial.

Mitsuo Kiboku (66) valora el Sn (II) con el ferricianuro a pH 11 — 12,5 y en presencia de pirofosfatos, como ya hemos dicho anteriormente.

En nuestras experiencias hemos efectuado valoraciones en presencia de concentraciones diversas de carbonato sódico encontrando que se tienen mejores resultados y saltos de potencial más definidos cuando las soluciones están saturadas de carbonato sódico. En soluciones más diluídas la reacción es lenta. Estos resultados están de acuerdo con los hallados por S. Arribas y R. Moro (7) en la valoración del $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con Sn (II).

b) INFLUENCIA DEL OXIGENO ATMOSFERICO.

Ya hemos indicado que los bajos potenciales que toma el sistema Sn (IV) / Sn (II) en medio alcalino hacen que el oxígeno atmosférico pueda oxidar al Sn (II) con más facilidad que en medio ácido, facilidad que será tanto más acentuada cuanto más alcalino sea el medio. Debido a esta circunstancia, en los escasos antecedentes bibliográficos (42) (67) las valoraciones se efectúan en atmósfera inerte.

Como la alcalinidad proporcionada por el carbonato sódico no es muy elevada, la acción secundaria del aire se manifiesta en menor grado que operando en presencia de álcalis fuertes. De otra parte, adicionando el Sn (II) sobre el agente oxidante, y no a la inversa, se verificará de preferencia la reducción del oxidante y sólo en las proximidades del punto de equivalencia, cuando la concentración del oxidante a valorar sea escasa, es de temer esta acción secundaria del oxígeno atmosférico.

Además, ya se ha indicado en la primera parte de esta Memoria que en soluciones diluídas el Sn (II) puede permanecer cerca de una hora en medio de carbonato sódico sin oxidación apreciable.

No obstante y para tener la completa certeza de la no influencia del oxígeno atmosférico en el transcurso de la valoración, se han verificado algunas determinaciones haciendo pasar corriente de CO₂ por el matraz de valoración, encontrándose los mismos resultados que cuando no se adoptan estas precauciones.

Por otra parte, si se ha tenido la precaución de hervir el agua para preparar las disoluciones de carbonato sódico, el oxígeno disuelto se ha eliminado ya. Además, al caer las disoluciones de cloruro estannoso sobre la de carbonato sódico se produce CO₂ suficiente para garantizar la atmósfera inerte.

c) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL FERRICIANURO.

En la Tabla VI se indican los resultados encontrados con volúmenes variables de ferricianuro potásico 0,1 N.

La bondad de dichos resultados prueba que el método es aceptable para cualquier volumen de ferricianuro comprendido entre los utilizados en los análisis habituales.

TABLA VI

Soluciones:

- 1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 1,000$.
- 2.—Cloruro estannoso, en glicerina-etanol 0,1 N de $f = 0,897$.

ml de ferricianuro 0,1 N puestos	ml. de Cl ₂ Sn 0,1 N $f=0,897$ gastados	ml. de ferricianuro 0,1 N encontrados	Error abs ^o .	Error rel ^o .	Diferencia %
5	5,60	5,02	0,02	0,004	0,40
10	11,15	10,00	—	—	—
15	16,75	15,02	0,02	0,0013	0,13
20	22,35	20,04	0,04	0,0020	0,20
25	27,90	25,03	0,03	0,0012	0,12
30	33,50	30,05	0,05	0,0016	0,16

d) DIFERENCIA ENTRE LAS DISOLUCIONES A) y B).

Hemos observado que las disoluciones clorhídricas, a pesar de mantenerse para su conservación en atmósfera de CO_2 en el dispositivo de la figura 3, se oxidan lentamente, lo que obliga a una comprobación periódica del factor y que, cuando su concentración disminuye, pierden reactividad en grado tal que no es justificable sólo por la disminución del contenido en Sn (II), hasta tal punto que, disoluciones conservadas unos veinte días dan unos valores de potencial inconstantes y la reacción ya no transcurre lo mismo que si la solución estuviese recientemente preparada. En contraste con estas soluciones recientes, las viejas reaccionan muy lentamente con el ferricianuro y las variaciones del potencial en las proximidades de la equivalencia son poco netas, lo que da cierto grado de incertidumbre al método.

Sin embargo, las disoluciones de glicerina-etanol, como ya se ha señalado en otro lugar, se conservan durante meses sin variación de su factor, con la única precaución de que los frascos se mantengan bien tapados y al abrigo de la luz en frascos de color topacio. Con estas disoluciones B), hemos obtenido siempre valores concordantes y reproducibles, aún cuando lleven bastante tiempo preparadas.

Estas diferencias en el comportamiento entre una y otra disoluciones hacen sospechar que, posiblemente, sea el catión Sn (VI) un inhibidor de la oxidación entre ferricianuro y Sn (II) cuando la concentración del ión Sn (IV) sobrepasa ciertos límites.

De acuerdo con los datos deducidos de los párrafos precedentes, se aconseja el siguiente procedimiento operatorio para la valoración del ión ferricianuro:

PROCEDIMIENTO

A unos 20 ml. del problema, en solución aproximadamente 0,1 N, dispuestos en matraz erlenmeyer de 250 ml., se añaden unos 150 ml. de solución saturada de carbonato sódico y un poco de carbonato sódico sólido. Se adiciona la disolución B) de cloruro estannoso agitando hasta desaparición total del color amarillo. Al final conviene ir lentamente.

Observación.—Si la glicerina utilizada en la preparación no es pura, la propia disolución del reactivo tiende a dar colores amarillentos y, en este caso, es necesaria la determinación potenciométrica del punto final.

En la Tabla VII y en la figura 5, respectivamente, se consig-nan los valores encontrados y las variaciones del potencial en el transcurso de las volumetrías, observándose un marcado salto del potencial, de 195 mV. al rebasar el punto de equivalencia con 0,05 ml. del reductor.

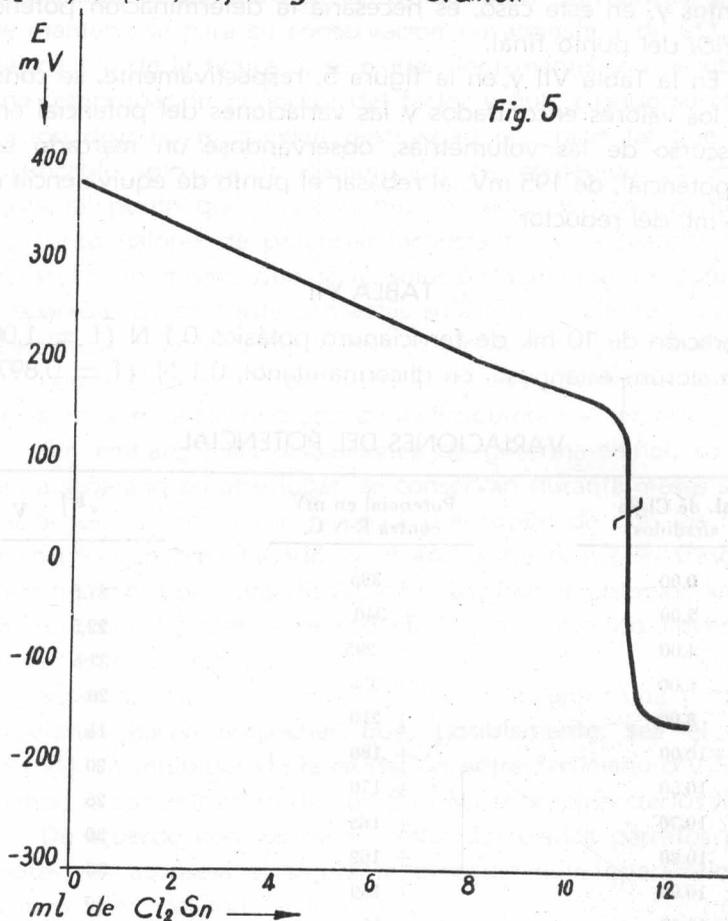
TABLA VII

Valoración de 10 ml. de ferricianuro potásico 0,1 N ($f = 1,000$) con cloruro estannoso, en glicerina-etanol, 0,1 N. ($f = 0,897$).

VARIACIONES DEL POTENCIAL

ml. de Cl_2Sn añadidos	Potencial en mV contra E.N.C.	$\Delta E / \Delta V$
0,00	+ 395	27,5
2,00	+ 340	22,5
4,00	+ 295	22,5
6,00	+ 250	20
8,00	+ 210	15
10,00	+ 180	20
10,50	+ 170	25
10,70	+ 165	30
10,80	+ 162	30
10,90	+ 159	40
11,00	+ 155	50
11,10	+ 150	300
11,15	+ 135	3.900 máx.
11,20	— 60	500
11,25	— 85	300
11,30	— 100	250
11,40	— 125	100
11,50	— 135	25
11,70	— 140	50
11,90	— 150	

Valoración de 10 ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,1N ($f=1.000$) con Cl_2Sn 0,1N ($f=0,897$) en glicerina-etanol.



e) INFLUENCIA DEL pH.

Aún cuando ya vimos, al trabajar en medios de carbonato sódico, que la reacción sólo va bien cuando se opera con disoluciones saturadas de dicha sal y que se hacen más lentas a medida que la concentración de carbonato disminuye, por si es posible la valoración en otros valores de pH alcalinos hemos efectua-

do las siguientes tentativas de valoración, seguidas potenciométricamente:

1. **En disolución saturada de CO_3HNa** , $\text{pH} = 8,5$. Las oscilaciones del potencial son muy variables; no hay salto definido del mismo y la reacción es muy lenta.

2. **En solución reguladora $\text{CINH}_4/\text{NH}_4\text{OH}$** , $\text{pH} = 9$. Las variaciones del potencial son más constantes; se aprecia un salto de potencial de unos 200 mV. La decoloración del ferricianuro es completa, si bien se aprecia un enturbiamiento blanco, debido posiblemente a la precipitación del ferricianuro amónico. Se obtienen siempre valores altos en el consumo de cloruro estannoso.

3. **En solución de NH_4OH** , $\text{pH} = 11,3$. El salto de potencial es pequeño y se obtienen siempre valores excesivamente altos.

4.—**En disoluciones de NaOH de concentración diversa.**—Sólo se obtienen buenos resultados con disoluciones diluídas de NaOH de concentración 0,1 N o menores; a alcalinidades más fuertes, se obtienen resultados inconstantes que dependen, entre otras variables, de la velocidad de agitación. Es decir que, como era de esperar, a medida que aumenta la alcalinidad la acción del oxígeno atmosférico se pone más de manifiesto.

En resumen, el medio más idóneo es el de una disolución saturada de carbonato sódico, obteniéndose buenos resultados para valores de pH comprendidos entre 11,5 a 12.

f) ENSAYO DE INDICADORES.

Aunque anteriormente ya hemos significado que el propio ferricianuro actúa de autoindicador perdiéndose el color amarillo y decolorándose la disolución en el punto de equivalencia justamente cuando salta el potencial, para el caso de disoluciones de glicerina en las que se tiende a tener un color amarillento porque esta no sea pura, o cuando se trata de valorar ferricianuro junto a otras sustancias coloreadas, o bien para el caso de disoluciones muy diluídas, hemos ensayado distintos indicadores por si se encuentra alguno que sustituya al potenciómetro como indicador del punto de equivalencia.

Es sabido que los indicadores redox utilizados en medio alcalino son escasos, porque o bien son difícilmente reversibles o la reversibilidad es lenta, o bien porque en general, el cambio de color se verifica a potenciales muy reductores, lo que obliga a utilizarlos fuera del contacto del aire.

S. Arribas (70) ensaya varios indicadores en la valoración de ferricianuros con perclorato mercurioso en medio fuertemente alcalino con hidróxido sódico y en presencia de ioduros, encontrando que sólo se obtienen buenos resultados con la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario, según recomienda Willard y Young (71).

Hemos hecho ensayos con este indicador observando que los resultados que se obtienen con él dependen fundamentalmente de la forma en que se ha realizado su preparación.

Entre los diversos métodos que la literatura describe para la preparación de la forma parcialmente oxidada del mencionado indicador nos ha dado los mejores resultados la siguiente, que incluye algunas modificaciones introducidas por nosotros:

A 0,320 g. de difenilaminsulfonato de bario disueltos en 100 ml. de agua se añaden unos ml. de disolución de sulfato sódico al 10 por 100 separando el sulfato de bario precipitado, por filtración.

Al filtrado se añaden 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se diluye con agua hasta unos 300 ml., añadiendo a continuación, poco a poco, 25 ml. de disolución de dicromato potásico 0,1 N y, después, 8 ml. de solución de sulfato ferroso 0,1 N.

La disolución obtenida, de intenso color verde, turbia, se deja en reposo durante una semana hasta que una porción del líquido que sobrenada apenas dé color al agregarla sobre 100 ml. de agua que contiene 2 ml. de dicromato potásico 0,1 N y 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado.

En este momento, se separa cuidadosamente el líquido, o mejor, se centrifuga vigorosamente cuidando no remover el precipitado verde decantado. Se purifica éste adicionando unos 300 ml. de agua y unos 15 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se deja reposar nuevamente el precipitado, separándose 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.

Los virajes logrados con este indicador son de color rojo en la forma oxidada, al incoloro en la forma reducida.

Conviene adicionar el indicador, unos 0,5 ml., poco antes de alcanzar el punto de equivalencia, lo que se aprecia por la atenuación del color amarillo del ferricianuro.

Recientemente se han propuesto otros indicadores redox para valoraciones en medio alcalino.

Concretamente, para la determinación de ferricianuros con V (IV) se ha descrito el 3-3' dimetoxibencidina N - N' -di - o - ácido benzóico (REDOXAL) (72). No hemos podido conseguir este indicador.

El azul de variamina y sus derivados han sido ampliamente estudiados en los últimos años como indicadores redox en distintos medios. L. Erdey (73) hace una revisión de su empleo en distintos casos y, recientemente, el mismo autor y colaboradores (74), aplican una forma oxidada (2 oxiazul de variamina) en la determinación ascrobimétrica de agentes oxidantes diversos, entre ellos el ferricianuro en disolución de bicarbonato potásico.

Con este indicador, preparado a partir de azul de variamina base, previamente purificada, como se indica en (73) y que se ha mezclado con CNa conforme preconizan Erdey y colaboradores (74), se hicieron varias tentativas para ver si se producía cambio de color en el punto de equivalencia, no habiendo encontrado resultados aceptables en ninguno de los casos.

Asimismo, hemos ensayado como indicadores de punto final la cacotelina, el azul de metileno y el ácido pícrico. Con relación a la cacotelina ya hemos significado anteriormente que, en medio alcalino, no es reducida por el ión estannoso. Lo mismo ocurre con los otros dos indicadores mencionados.

La dimetilglioxima ferrosa, propuesta por Charlot (75) como indicador redox, precisamente para valoraciones con ferricianuro en medio amoniacal, vira, en efecto, pero sobrepasado con mucho el punto de equivalencia ya que se necesita un potencial más bajo

para el viraje de la dimetilglioxima ferrosa que el necesario para reducir el ferricianuro.

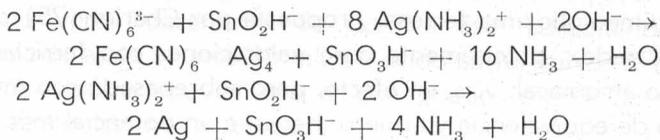
Tampoco se encuentran virajes buenos con el indicador brasilina que hace pocos años fue propuesto para valoraciones en medio alcalino (76).

Se pensó entonces en exaltar el potencial de oxidación del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por precipitación de un ferrocianuro insoluble en el medio en que se trabaja sin que el catión adicionado precipitase a su vez como carbonato o sal básica más insoluble que el propio precipitado de ferrocianuro. Encontramos como catión más idóneo para los efectos que perseguimos el complejo amoniacal de la plata, dado que el ferrocianuro de plata es insoluble en medio amoniacal mientras que no precipita el óxido de plata cuando el catión se encuentra formando el citado complejo.

Por otra parte, el Sn (II) también reduce al complejo amoniacal de la plata a plata metálica, pero dado que el potencial del sistema $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ en medio de carbonato sódico es bastante inferior al del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, conforme los resultados de nuestras medidas (sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 400 \text{ mV.}$; sistema $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag} = 100 \text{ mV.}$ contra E. S. C.), cabe esperar que empiece a precipitar plata metálica solamente cuando todo el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ haya sido reducido, con lo cual cumpliríamos dos objetivos: de una parte favorecer la reducción del ferricianuro y, de otra, tener un indicador de punto final por la aparición de un precipitado pardo negrusco de plata metálica.

En efecto, las experiencias estuvieron de acuerdo con nuestras previsiones. Se observa que, a medida que se realiza la volumetría, aparece un precipitado blanco de ferrocianuro de plata y, justamente en el salto del potencial que señala la equivalencia, aparece un precipitado amarillo pardo por reducción de la plata, que se torna negro si se añade más cloruro estannoso.

Los procesos que tienen lugar serían:



Se ha ensayado la concentración más adecuada del $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ para que la reducción del catión plata tenga lugar en el punto de equivalencia, encontrándose una gama muy amplia de concentraciones de indicador en la que éste puede utilizarse con resultados satisfactorios.

PREPARACION DEL INDICADOR

Solución 0,1 N de nitrato de plata a la que añadimos NH_4OH concentrado en cantidad suficiente para la formación del complejo más un ligero exceso del mismo. Dos ml. de esta disolución son suficientes para que den buenas indicaciones del punto final.

Naturalmente si se desea que todo el ferricianuro precipite como ferrocianuro de plata se necesitará una cantidad del complejo amoniacal de plata adecuada para la concentración de ferricianuro existente.

Después de los ensayos que preceden se recomienda para la valoración del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ el siguiente

PROCEDIMIENTO OPERATORIO:

A la disolución problema dispuesta en un erlenmeyer se añaden unos 50 ml. de disolución saturada de carbonato sódico más un ligero exceso de carbonato sódico sólido. Se añaden 2 ml. del complejo amoniacal de plata y se valora con cloruro estannoso, preferentemente la disolución B), con agitación mecánica o magnética hasta que la suspensión blanca adquiera un tinte amarillo pardusco.

En la Tabla VIII se indican los resultados encontrados y en la fig. 6 las variaciones del potencial en presencia del complejo amoniacal de la plata.

TABLA VIII

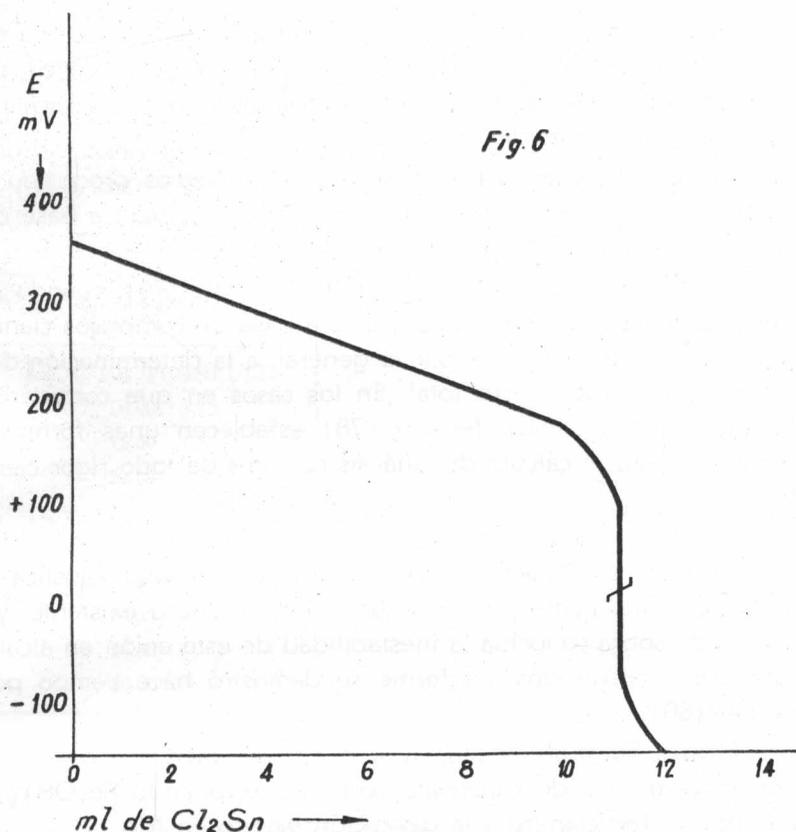
Valoración de 10 ml. de ferricianuro potásico 0,1 N (= 1,000) con c'oruro estannoso 0,1 N, en glicerina-etanol, (f = 0,897), en presencia del complejo amoniacal de plata como indicador.

VALORACION DEL POTENCIAL

ml. de Cl_2Sn añadidos	Potencial en mV contra E. N. C.	$\Delta E / \Delta v$
0.00	360	20
2.00	320	17,5
4.00	285	20
6.00	245	15
8.00	215	17,5
10.00	180	40
10.50	160	50
10.70	150	100
10.90	130	100
11.00	120	100
11.10	110	200
11.15	100	200
11.20	90	3.400 máx.
11.25	— 80	300
11.30	— 95	100
11.40	— 105	100
11.50	— 115	100
11.70	— 135	75
11.90	— 150	

Valoración de 10 ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 0,1N ($f=1000$) con Cl_2Sn 0,1N ($f=0,897$) en glicerina-etanol, en presencia del complejo de plata como indicador.

Fig. 6



APLICACIONES

Una ventaja de tipo más práctico, del campo de trabajo que nos ocupa de buscar valoraciones cuantitativas en medio de carbonato sódico, radica en el hecho de que gran parte de productos naturales y técnicos necesitan una previa disgregación o tra-

tamiento, precisamente con carbonato sódico, para proceder a su solubilización y en los extractos acuosos procedentes de dicho tratamiento se puede proceder, sin más separaciones o acidulaciones que puedan desvirtuar la naturaleza de la sustancia, a valorar aquellos oxidantes que hayan pasado al citado extracto de carbonato sódico.

Otra ventaja, que será objeto de estudio en el capítulo siguiente, es la posibilidad de valorar oxidantes en presencia de reductores que son perfectamente compatibles en medio alcalino pero no lo son en medio ácido.

Como aplicación práctica de esta parte hemos procedido a valorar el ferricianuro contenido en un pigmento azul a base de azul de Turnbull, ferricianuro ferroso.

Los textos de análisis aplicados (77), (78), (79), cuando se trata de análisis de pigmentos azules a base de complejos cianurados de hierro se limitan, por lo general, a la determinación del ferrocianuro o del hierro total. En los casos en que consideran también el ferricianuro ferroso (78) establecen unas fórmulas empíricas para el cálculo del análisis carentes de todo rigor científico.

El propio método de ataque de la muestra, que consiste de ordinario en el tratamiento del pigmento con sosa cáustica a ebullición, fácilmente puede reducir el ferricianuro existente, ya que es de sobra conocida la inestabilidad de este anión en álcalis cáusticos concentrados, conforme se demostró hace tiempo por Kasner (80).

El azul Turnbull se ataca perfectamente bien con disoluciones concentradas de carbonato sódico, precipitando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y pasando el ferricianuro a la disolución incluso en frío.

En esta disolución se valora el ferricianuro con cloruro estannoso como se ha dicho anteriormente.

Se ha aplicado este procedimiento en muestras sintéticas obtenidas por precipitación de ferricianuro con sulfato ferroso y en mezclas de los azules de Turnbull y de Prusia.

El procedimiento seguido fue el siguiente: Alrededor de 0,5 g. del pigmento se tratan por disolución saturada de carbona-

tó sódico y se calienta suavemente en baño de arena. No conviene hervir. Se filtra y se lava con agua caliente el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado. Sobre la disolución se determina el ferricianuro.

En la Tabla IX se consignan los resultados obtenidos.

TABLA IX

Valoración de muestras de Azul de Turnbull y de mezclas de azules de Turnbull y de Prusia, obtenido el azul de Turnbull por precipitación de ferricianuro potásico 0,1 N ($f = 1,000$) con sulfato ferroso, con cloruro estannoso 0,1 N ($f = 0,897$) en glicerina-etanol.

ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ puestos	ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ recuperados
AZUL DE TURNBULL	
10.00	9,86
15.00	14,89
20.00	19,91
MEZCLA DE AZUL DE TURNBULL Y DE PRUSIA	
10.00	10,14
15.00	15,16
20.00	20,27

IV. VALORACION DEL ION CROMATO

Es bien conocido el hecho de que el sistema $\text{Cr}(\text{VI}) / \text{Cr}(\text{III})$ tiene su potencial normal muy disminuído en medio alcalino hasta el punto de que las excelentes propiedades oxidantes del anión dicromato en valoraciones de reductores sólo tiene lugar en medio ácido constituyendo los procesos englobados en la denominación general de Dicromatometrías.

Desde el punto de vista práctico y también teórico o simplemente especulativo, sería muy interesante encontrar un proceso de valoración útil del ión cromato en medio alcalino, porque en dicho medio alcalino el cromato puede coexistir con numerosos reductores con los que es incompatible en medio ácido. Por ejemplo, una determinación cuantitativa de una sencilla mezcla de cromato potásico y sulfito sódico presenta, en principio, bastantes dificultades ya que al acidular la solución se ponen de manifiesto procesos redox que no tienen lugar en medio alcalino.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La reducción de cromatos en medio alcalino tiene escasos antecedentes en la bibliografía, lo que de otra parte, no es de extrañar dada la dificultad con que se reducen en este medio.

Como únicos antecedentes de la utilización analítica de esta reducción en medio alcalino hemos encontrado los trabajos de C. del Fresno y colaboradores (81) en los que se valoran cromatos con sulfato de vanadilo en disolución fuertemente alcalinizada con NaOH, en caliente y en atmósfera inerte de nitrógeno.

Igualmente estos autores consiguen una valoración simultánea de ferricianuros y de cromatos (82) utilizando también sulfato de vanadilo como agente reductor en las mismas condiciones que las citadas anteriormente.

Lingane y Kolthoff (83) hacen el estudio polarográfico de la reducción del ión cromato por medio del electrodo de gotas de mercurio, encontrando que, desde el punto de vista analítico, las disoluciones de NaOH constituyen el electrolito de soporte mejor para la valoración polarográfica de cromatos. Hallan, un potencial de semionda de -0.85 voltios con relación al electrodo de calomelanos, que es independiente de la concentración en cromato y que corresponde a la reducción de CrO_4^{2-} a 2CrO_2^- .

Aunque se han propuesto otros reductores de los cromatos en medio alcalino (sulfuros alcalinos, nitrito sódico, ditionitos, sulfato manganeso en medio amoniacal, etc.) (84) ninguno de ellos ha tenido aplicaciones analíticas cuantitativas

ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Ya se ha indicado en la parte primera de esta Memoria, que en presencia de carbonato sódico las disoluciones de Sn (II) reducen a los cromatos a Cr (III) con precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

En la fig. 7 se representa un diagrama de las variaciones del potencial redox del sistema Cr (VI) / Cr (III) y comparándolo con el del Sn (IV) / Sn (II) de la fig. 2 se infiere que al pH 11'5 — 12 de las disoluciones saturadas de carbonato sódico el Sn (II) puede actuar como reductor de los cromatos puesto que la diferencia de potencial al citado pH es suficientemente grande.

Las primeras tentativas de valoración, seguidas potenciométricamente en el mismo aparato que utilizamos para las valoraciones de ferricianuros, con electrodo de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia, empleando soluciones de Sn (II) en ClH y soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N (standard) nos señalan unas variaciones de potencial muy inconstantes con oscilaciones bruscas y recuperación de potenciales positivos cuando éste descendía a valores negativos altos, si bien en las proximidades de la equivalencia se apreciaba un salto de potencial de unos 170 mV.

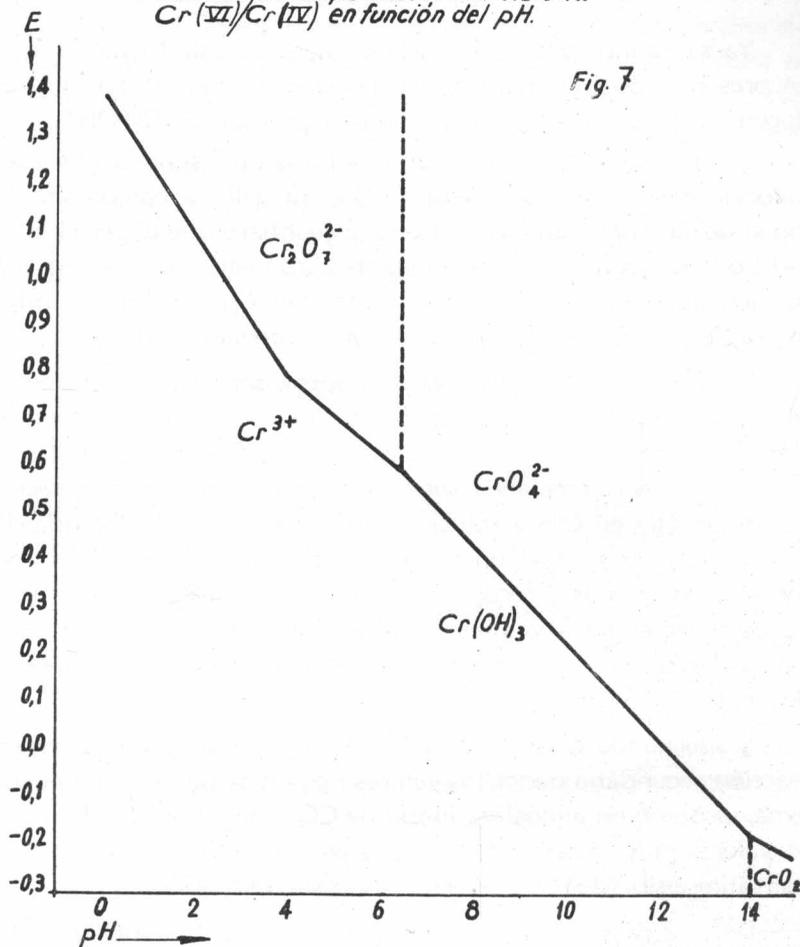
Sospechándose la influencia del oxígeno atmosférico como reacción secundaria dados los valores negativos que tomaba el sistema, se operó en atmósfera inerte de CO_2 , encontrándose de nuevo valores muy inconstantes, lo que en principio, parecía demostrar la imposibilidad de llevar a cabo esta valoración.

De otra parte, la precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ cuando la cantidad de cromo es abundante o la disolución de carbonato sódico no llega a la saturación, sin duda provocaba fenómenos de adsorción que complicaban el proceso.

Se hicieron diversas tentativas en presencia de formadores de complejos del Cr (III) (fluoruros, citratos, tartratos y AEDT) con objeto de evitar la precipitación del hidróxido de cromo, no encontrando tampoco resultados reproducibles.

Pensamos entonces utilizar la disolución de cloruro estannoso preparada en la mezcla glicerina-etanol conforme se hizo an-

Variación del potencial del sistema
Cr(VI)/Cr(IV) en función del pH.



teriormente para el ferricianuro, ya que la glicerina impide la precipitación de los hidróxidos tanto del estaño como del cromo.

Precisamente un estudio acerca de las propiedades enmascarantes de algunos alcoholes polihidroxilados de la serie alifática, incluyendo la glicerina, que inhiben la precipitación de los hidróxidos de Cr (III) y de Sn (II) y (IV), entre otros catones, ha sido publicada muy recientemente (85).

La utilización de estas disoluciones exigía la previa comprobación de que el cromato al pH al que se trabaja no oxida a la

mezcla de glicerina y alcohol etílico, hecho que, como es sabido, tiene lugar en medio ácido. En efecto, esta reducción no tiene lugar en medio alcalino ni aún a la temperatura de ebullición.

De otra parte, la bibliografía consultada (86) acerca de la reducción de glicerina y alcoholes por el Cr (VI), señala que sólo tiene lugar en medio ácido concentrado y en caliente o bien a las temperaturas ordinarias mediante agentes catalíticos. Incluso la fotooxidación de la glicerina por el Cr (VI) se inhibe por la presencia de álcalis (87).

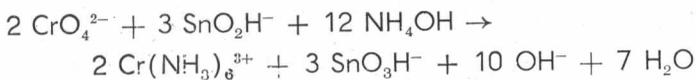
Las primeras experiencias realizadas con la disolución de cloruro estannoso-glicerina-etanol fueron también desalentadoras por la inconstancia en los valores hallados y en las variaciones del potencial, si bien el salto del mismo, cuando éste tiene lugar, era mayor que el obtenido con las disoluciones clorhídricas.

También se probó la atmósfera inerte sin resultado positivo. Se ensayaron oxalatos, citratos, tartratos, fluoruros, AEDT y exceso de glicerina como agentes complejantes, encontrándose la aparición de colores pardos, amarillos y rojizos antes de llegar al color verde azulado que nos marca la reducción del Cr (VI) a Cr (III), lo que parece indicar la formación de valencias intermedias del cromo.

Finalmente y tras muchas tentativas, se encontró, quizás de una manera sorprendente, que en presencia de una pequeña cantidad de amoníaco libre las valoraciones transcurrían perfectamente bien, sin precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, encontrándose resultados reproductibles y un salto de potencial de unos 350 mV. con sólo 0,1 ml. de cloruro estannoso, sin que el potencial apenas se modifique hasta las proximidades de la equivalencia, donde se produce un salto brusco.

El amoníaco nos sirve también de indicador de punto final, ya que coincidiendo con el punto de equivalencia hay una mutación de color del verde al gris-violeta cuando la cantidad de CrO_4^{2-} a valorar no es muy elevada.

Los procesos químicos que tienen lugar son los siguientes:



Es posible que la ecuación química que represente todos los procesos que han tenido lugar sea más complicada. En efecto, no está excluida la formación de carbonatos básicos solubles o la formación de cromito ya que puede tener lugar, aunque sea de modo incipiente al pH a que se trabaja (en ausencia de amoníaco cuando la concentración de cromo no es grande no precipita hidróxido de Cr (III)). También es posible que se formen complejos más complicados que el sencillo amoniacal escrito, en los que entren otros ligandos en el complejo. Incluso la glicerina puede formar parte de los mismos pues han sido descritas disoluciones rojo-violetas obtenidas por adición de glicerina en presencia de amoníaco al cromo trivalente (88).

Efectivamente, el color rosa-violeta del punto final es más intenso en presencia de glicerina que cuando existe hidróxido amónico; en éste último caso el color es más bien malva y no se distingue bien el verde de la sal crómica, cuando la concentración de cromato es grande.

En la Tabla X se representan las variaciones del potencial y en la figura 8 la gráfica correspondiente.

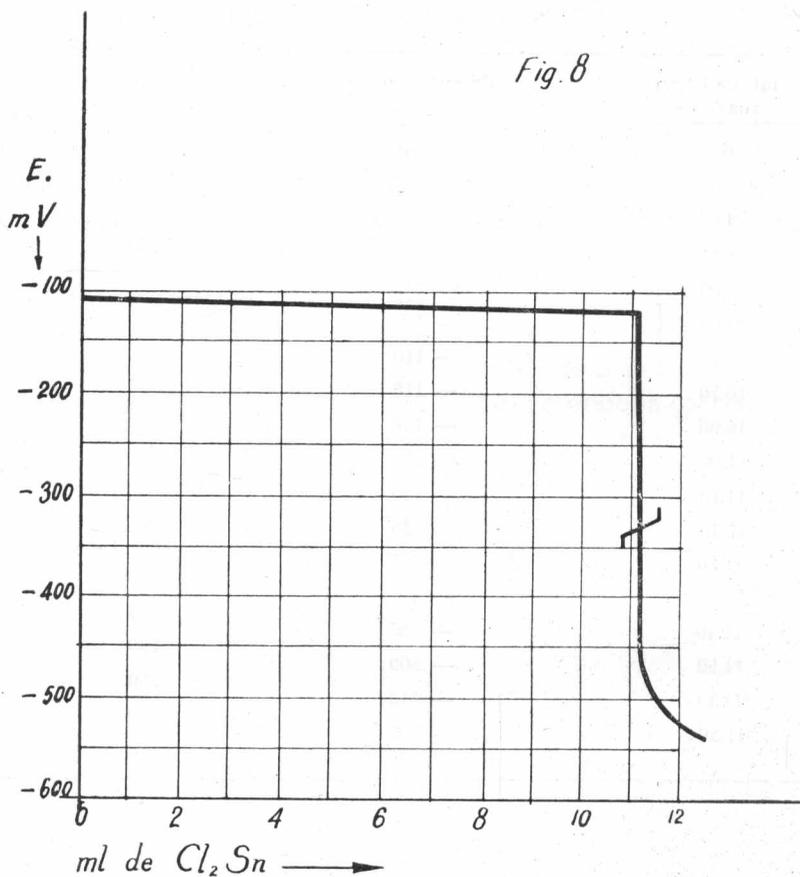
TABLA X

Valoración de 10 ml. de dicromato potásico 0,1 N con cloruro estannoso 0,1 N, en glicerina-etanol, ($f = 0,897$).

VARIACIONES DEL POTENCIAL

ml. de Cl_2Sn añadidos	Potencial en mV contra E. N. C.	$\Delta E / \Delta V$
0,00	— 105	
2,00	— 105	
4,00	— 105	
6,00	— 110	2,5
8,00	— 110	
10,00	— 110	
10,50	— 110	
10,70	— 110	
10,90	— 110	
11,00	— 110	
11,10	— 110	
11,15	— 110	
11,20	— 450	6.800 máx.
11,30	— 475	400
11,40	— 485	100
11,50	— 500	150
11,70	— 510	50
11,90	— 525	30

Valoración de 10 ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1N con Cl_2Sn 0,1N ($f=0,897$), en glicerina-etanol.



INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS FACTORES SOBRE LA VALORACION

a) INFLUENCIA DE LA ALCALINIDAD.—Se ha probado efectuar esta valoración en disolución saturada de bicarbonato sódico, en disolución reguladora $\text{CINH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$, en NH_4OH sólo, en disoluciones de concentraciones diversas de carbonato sódico

y de hidróxido sódico. Como en el caso del ferricianuro, sólo se han encontrado resultados correctos en disoluciones saturadas de carbonato sódico.

Si la alcalinidad es menor que la proporcionada por el carbonato, la reacción es demasiado lenta, sin duda por la disminución del poder reductor del Sn (II), y en disoluciones de NaOH el potencial desciende a valores muy negativos, por lo que es apreciable la acción del oxígeno atmosférico.

En cuanto a la concentración de NH_4OH la mejor es la de 2 ml. de NH_4OH concentrado por 50 ml. de disolución. Una concentración mayor origina complicaciones en las variaciones del potencial.

b) INFLUENCIA DEL OXIGENO ATMOSFERICO.—Las mismas razones que se han expuesto en la valoración del ferricianuro son válidas aquí, si bien por el menor poder oxidante del CrO_4^{2-} en relación con el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en el medio en que trabajamos, podría sospecharse una mayor acción secundaria de este oxígeno. Sin embargo, los resultados obtenidos son idénticos trabajando en atmósfera inerte de CO_2 que en presencia de aire.

c) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CROMATO.—En la Tabla XI se expresan los resultados encontrados con volúmenes variables de dicromato potásico 0,1 N, siendo de señalar que, a medida que aumenta la concentración de cromato es menos perceptible el cambio de color del verde oscuro del Cr (III) al violeta rosado del complejo, por lo que se precisa la fijación del punto de equivalencia por vía potenciométrica.

d) ENSAYO DE INDICADORES.—La dificultad de apreciar visualmente el punto final de la valoración por impedirlo el fuerte color verde intenso del Cr (III) ha hecho que buscáramos indicadores del punto final con más ahinco que en la valoración del ferricianuro.

Se han ensayado todos los indicadores redox descritos allí y no obteniéndose buenos resultados, ni siquiera con la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario, que en la valoración del ferricianuro daba buenos virajes. Sólo la dimetilgloxima ferrosa se mostró eficaz como indicador y dado los ex-

TABLA XI

Soluciones:

1.—Dicromato 0,1 N f = 1,000.

2.—Cloruro estannoso 0,1 N f = 0,985.

ml. Cr_2O_7 puestos	ml. Cl_2Sn 0,1 N f=0,985 gastados	ml. Cr_2O_7 0,1 N encontrados	Error abs°.	Error rel°.	Diferencia %
5	5,10	5,02	0,02	0,004	+ 0,40
10	10,20	10,05	0,05	0,005	+ 0,50
15	15,20	14,97	0,03	0,002	— 0,20
20	20,40	20,09	0,09	0,0045	+ 0,45
25	25,30	24,92	0,08	0,0032	— 0,32
30	30,70	30,24	0,24	0,008	+ 0,80

celentes resultados encontrados con ella los describiremos con amplitud más adelante.

También se buscó, como en el caso de ferricianuro, un indicador de precipitación. El complejo amoniacal de la plata para este sistema no es adecuado por que empieza a precipitar plata metálica antes de haberse reducido todo el cromato. Se probaron también otros complejos de dicho catión así como otros del bismuto y mercurio y disoluciones de telurito sódico y todos ellos precipitan prematuramente.

Al describir las valoraciones con ferricianuro, ya hicimos notar que la dimetilglioxima ferrosa no nos valía como indicador del punto final ya que la recuperación del color rojo del complejo se alcanza a potenciales más negativos que el de equivalencia en la valoración.

Dado que este punto de equivalencia en el caso de la valoración de CrO_4^{2-} con Sn (II) es bastante más bajo que en la valoración del ferricianuro (del orden de -120 mV. para cromato y $+110$ mV. para el ferricianuro) ensayamos la dimetilglioxima ferrosa como indicador redox, encontrando conforme a lo previsto que, efectivamente, coincidiendo con el salto de potencial reaparece el color rojo de la forma reducida del complejo, color que asociándose al color violáceo del complejo amoniacal del cromo hace más neta la transición del punto final que, en este caso, es de un verde grisáceo a un rosa claro.

Este hecho es, por otra parte, de sumo interés ya que por vez primera se utiliza la dimetilglioxima ferrosa de manera inversa a como se ha utilizado hasta ahora (75) y en lugar de apreciar el punto final por la desaparición del color rojo del complejo al añadir un exceso de oxidante, desaparición que siempre es lenta por la transición a colores pardos intermedios, se fija dicho punto final por un proceso que, a juzgar por los resultados obtenidos, es más rápido que el inverso. Naturalmente, hay que hacer la corrección de indicador. Si éste se prepara de la manera siguiente (89), "a 2 gotas de SO_4Fe 0,02 M se añaden 4 de dimetilglioxima en solución alcohólica al 1 por 100 y otras de hidróxido amónico

hasta color rojo intenso", el error de indicador equivale a 0,1 ml. de cromato 0,1 N. por cada dos gotas de indicador utilizado.

Después de las consideraciones anteriores, establecemos el siguiente procedimiento operatorio para la valoración de cromatos:

PROCEDIMIENTO

A volúmenes variables del problema, (hemos partido de una solución 0,1 N de dicromato potásico standard), se añaden unos 50 ml. de agua hervida y carbonato sódico sólido hasta obtener una solución saturada. Debe quedar carbonato sódico sin disolver. Se añaden 2 ml. como máximo de hidróxido amónico concentrado y cuatro gotas de indicador. Se agita mecánicamente con agitador magnético. Primeramente desaparece el color rojo del indicador. Se añade ahora cloruro estannoso 0,1 N hasta que el color vire del verde grisáceo a un rosa púrpura claro.

APLICACIONES

Ya hemos señalado anteriormente que un interés extraordinariamente práctico de conseguir una valoración fácil de cromatos en medio alcalino, radica en el hecho de que en dicho medio alcalino el cromato es compatible con todos los aniones reductores, excepto con nitrito con el que reacciona lentamente, mientras que en medio ácido el anión CrO_4^{2-} es incompatible con todos los reductores.

Precisamente, el análisis de mezclas alcalinas de cromatos y otros reductores presenta dificultades porque la mayor parte de los procesos de valoración corrientes del cromato se verifican en medio ácido.

A título de ejemplo hemos procedido a valorar por el proce-

TABLA XII

Soluciones:

- 1.—Dicromato potásico 0,1 N f = 1,000.
- 2.—Cloruro estannoso 0,1 N f = 0,963.
- 3.—Sulfito sódico al 5 %.

ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N puestos	ml. SO_3Na_2 al 5% puestos	ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N f = 0,963 gastados	ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N encontrados	Error abs ^o	Error rel ^o .	Diferencia %
10	5	10,40	10,01	0,01	0,001	+ 0,1
10	10	10,40	10,01	0,01	0,001	+ 0,1
10	20	16,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	30	10,30	9,92	0,08	0,008	- 0,8
10	40	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	50	10,40	10,01	0,01	0,001	+ 0,1

TABLA XIII

Soluciones:

- 1.—Dicromato potásico 0,1 N. $f = 1,000$.
- 2.—Cloruro estannoso 0,1 N. $f = 0,985$.
- 3.—Tiocianato potásico al 5 %.

ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N puestos	ml. SCNK al 5% puestos	ml. Cl_2Sn 0,1 N $f = 0,985$ gastados	ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N encontrados	Error abs ^o .	Error rel ^o .	Diferencia %
10	5	10,20	10,05	0,05	0,005	+ 0,5
10	10	10,15	10,00	—	—	—
10	20	10,15	10,00	—	—	—
10	30	10,20	10,05	0,05	0,005	+ 0,5
10	40	10,15	10,00	—	—	—
10	50	10,15	10,00	—	—	—



TABLA XIV

Soluciones:

- 1.—Dicromato potásico 0,1 N f = 1,000.
- 2.—Cloruro estannoso 0,1 N f = 0,963.
- 3.—Ioduro potásico al 5 %.

ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N puntos	ml. IK al 5% puntos	ml. Cl_2Sn 0,1 N f=0,963 gastados	ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N Error rel ^o .	Error abs ^o .	Error rel ^o .	Diferencia %
10	5	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	10	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	20	10,40	10,01	0,01	0,001	+ 0,1
10	30	10,40	10,01	0,01	0,001	+ 0,1
10	40	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	50	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3

ANÁLISIS DE PRODUCTOS CON ALTO CONTENIDO EN CROMO

Otra aplicación de interés práctico del nuevo método de valoración de cromatos estudiado en esta Memoria, es la determinación del cromo en productos que, por su alto contenido en cromo, son difícilmente atacables por los ácidos y en los que es necesario recurrir a una disgregación alcalina oxidante, generalmente con peróxido de sodio, para su solubilización.

En el extracto acuoso del fundido se determina el cromo por el método que estudiamos sin necesidad de acidular previamente dicha disolución, como ocurre con todos los demás métodos de valoración de cromatos; a lo sumo habrá que ajustar el pH entre 10—11,5, que como hemos visto, es el adecuado para llevar a cabo la valoración con Sn (II) del CrO_4^{2-} , pero sin llegar a la acidez, con lo cual se evitan las interferencias originadas por el incremento del poder oxidante del Cr (VI) en medio ácido, perturbaciones que se harán constar en cada caso.

Hemos procedido a la determinación del cromo en aceros, ferrocromos y cromita.

Los aceros de alto contenido en cromo y los ferrocromos se atacan mal en medio ácido y por eso se aconseja fundir la muestra con una mezcla de carbonato de sodio y peróxido de sodio, bien directamente sobre la muestra original (caso de los ferrocromos) o bien sobre el residuo de carburos que permanecen insolubles después del ataque ácido en el caso de los aceros (90) (91).

Cuando se trata de aceros que también contienen vanadio y volframio, el análisis químico se complica si éste se verifica en la disolución ácida procedente del ataque de la muestra. De una parte, el precipitado de WO_3 retiene cantidades apreciables de cromo, lo que exige una posterior valoración del mismo en dicho precipitado, o bien la adición de reactivos que mantengan el volframio en disolución.

De otra parte, la presencia de vanadio que suele coexistir con el cromo en los aceros de tipo rápido, obliga a hacer correcciones en las valoraciones redox efectuadas en medio ácido, en los que el vanadio y el cromo son simultáneamente oxidados y reducidos por los reactivos utilizados en las volumetrías.

S. Arribas (92) hace un estudio sobre valoraciones simultáneas de cromo y vanadio en aceros al volframio donde quedan bien patentes las dificultades señaladas.

Estas dificultades quedarían solventadas verificando sencillamente la valoración, sobre el cromo obtenido en la disgregación alcalina en presencia de peróxido de sodio, por el procedimiento expuesto en esta Memoria. Incluso en el caso de los aceros, la presencia de volframio y de vanadio no perturba para nada; ambos permanecen en la disolución alcalina como volfratos y vanadatos sin que ni el uno ni el otro sean reducidos en este medio por el cloruro estannoso, por lo que no hay que introducir ninguna modificación ni corrección en el procedimiento, que de esta forma es mucho más sencillo que todos los precedentes.

a) ACERO.—Aplicamos el procedimiento a la determinación de cromo en un acero tipo de la British Chemical Standards, cuya composición es la siguiente:

Volframio	20,28 %
Cromo	5,12 %
Vanadio	1,54 %
Cobalto	5,84 %
Níquel	0,19 %
Molibdeno	0,54 %
Cobre	0,15 %
Estaño	0,35 %
Carbono	0,83 %
Silicio	0,22 %
Manganeso	0,23 %
Azufre	0,035 %
Fósforo	0,025 %

PROCEDIMIENTO EMPLEADO.—0,250 g. de muestra, previamente triturados hasta reducirlos a polvo fino, se mezclan íntimamente con unos 2 g. de carbonato sódico-potásico y 4 g. de peróxido de sodio, en crisol de níquel.

Se funde la mezcla, con las debidas precauciones, a una temperatura que no exceda de 500°C durante diez minutos.

Se extrae el fundido con agua y se hierve reiteradamente para destruir todo el resto de oxígeno procedente del peróxido no descompuesto.

Se filtra y añade ClH 2 N al filtrado hasta que el pH sea de 10'5 a 12 (basta papel indicador) y se valora el cromo por el procedimiento descrito.

Sobre tres muestras del citado acero se han obtenido los resultados que se indican en la Tabla XV.

TABLA XV

Análisis de un acero tipo de la British Chemical Standards, cuyo contenido en Cr es 5,12 %.

Muestra	% de Cr encontrado
1. ^a	4,98
2. ^a	5,02
3. ^a	4,96

El mayor inconveniente de este método radica en la preparación de la muestra. Si ésta no está bien pulverizada, el ataque se realiza con dificultad y se obtienen valores bajos.

b) FERROCROMO.—Disponíamos de una muestra de ferrocromo proporcionada por la Fábrica de Armas de Trubia con la siguiente composición:

Cromo	67,90	%
Carbono	5,12	%
Silicio	2,05	%
Fósforo	0,016	%
Manganeso	0,225	%
Vanadio	0,11	%
Azufre	0,070	%

Para su análisis se han consultado los textos de Berl-Lunge D'Ans (93), Métodos de Control Industrial (94), Alberti y Charles Meurice (95) y Métodos de Arbitraje (96).

Como los métodos consignados son ligeramente diferentes y hemos encontrado, como en el caso del acero, la mayor dificultad en el ataque de la muestra, se han modificado ligeramente los métodos para obtener mejores resultados.

En consecuencia, aconsejamos el procedimiento siguiente:

0,500 g. de la muestra finamente pulverizada se mezclan íntimamente, en crisol de níquel, con unos 3 g. de carbonato sódico-potásico y unos 6 g. de peróxido de sodio.

Se introduce en una mufla fría y se va elevando gradualmente la temperatura hasta alcanzar unos 500°C (rojo sombra incipiente) con lo que la masa funde tranquilamente. Se mantiene unos diez minutos a esta temperatura removiendo de vez en cuando el crisol. De esta manera el ataque de las paredes del crisol es mínimo.

Se disuelve el fundido en agua caliente en un vaso alto tapado con vidrio de reloj, se hierve persistentemente para decomponer el exceso de peróxido y se filtra sobre matraz aforado de 250 ml., lavando bien el precipitado con agua caliente hasta que el líquido fluya incoloro y el papel de filtro haya perdido totalmente el color amarillo del cromato.

Se lleva a volumen y sobre partes alícuotas de 20 ml. del filtrado se realizan valoraciones comparativas con el procedimiento señalado en esta Memoria y por el que más corrientemente señalan los citados textos, consistente en la acidulación con ácido sulfúrico del filtrado, adición de un exceso de sal de Mohr 0,1 N valorada y posterior valoración con permanganato potásico 0,1 N, del ferroso en exceso.

En las alícuotas en las que se ha de seguir el procedimiento nuestro es preciso rebajar la alcalinidad previamente hasta un pH 10 → 11,5 con sulfúrico diluído. La pequeña cantidad de vanadio que suele encontrarse en los ferrocromos no perturba el viraje de la dimetilgloxima ferrosa utilizada como indicador, por lo que no es preciso el método potenciométrico para detectar el punto final.

En la Tabla XVI se consignan los resultados obtenidos.

TABLA XVI

Análisis de un ferrocromo cuyo contenido en cromo es del 67,90 %

Muestra	% de cromo encontrado	
	Por el método clásico	Por el nuestro
1. ^a	67,40 %	67,60 %
2. ^a	67,20 %	67,75 %
3. ^a	67,45 %	68,05 %

c) CROMITA.—Vistos los resultados aceptables obtenidos con muestras de acero y ferrocromo de contenido conocido, se analiza una cromita procedente de Turquía que nos ha sido facilitada por el Museo de Geología de esta Facultad, cuyo contenido en cromo se desconoce.

Para su análisis se consultan los mismos textos consignados anteriormente (93), (94), (95), y (96).

Un análisis previo cualitativo demuestra la inexistencia de vanadio por lo que en el procedimiento clásico de análisis que se sigue paralelamente al nuestro como control, se ha valorado directamente el cromato originado en la fusión oxidante alcalina, previamente acidulada con sulfúrico, con sal de Mohr 0,1 N empleando como indicador de punto final difenilaminsulfonato de bario. En este caso, no es necesaria la adición de un exceso de sal ferrosa y valoración del exceso con permanganato potásico puesto que no existe vanadio que reducir y reoxidar. Por otra parte, con la valoración directa en presencia del indicador señalado se obtienen puntos finales más claros que utilizando la valoración con permanganato.

También un cualitativo previo nos indicó un contenido en cromo bastante inferior al del ferrocromo analizado anteriormente, por lo que se atacó un gramo de muestra, siguiendo el procedimiento que se cita a continuación:

Un gramo del mineral finamente pulverizado se mezcla en crisol de níquel, íntimamente, con unos 4 g. de carbonato sódico-potásico y unos 8 g. de peróxido de sodio.

La masa se funde, elevando gradualmente la temperatura hasta llegar a unos 500°C, y se deja unos diez minutos en fusión removiendo el crisol de cuando en cuando.

El fundido se digiere en agua caliente y se hierve persistentemente para descomponer el exceso de peróxido. Se filtra y lava sobre el matraz de 250 ml. llevando luego a volumen siguiendo las mismas precauciones que en el caso del ferrocromo.

Sobre partes alícuotas de 25 ml. se siguen el procedimiento clásico y el nuestro. Tampoco aquí se precisa determinar potenciales el punto final, puesto que se obtienen indicaciones netas con la dimetilgloxima ferrosa.

Los resultados obtenidos se consignan en la Tabla XVII.

TABLA XVII

Análisis de una cromita cuyo contenido en cromo se desconoce.

Determin.	% de cromo encontrado en el análisis	
	Por el método clásico	Por el nuestro
1. ^a	28.24 %	28.42 %
2. ^a	28.37 %	28.51 %
3. ^a	28.34 %	28.47 %

VALORACION CONJUNTA DE CROMATOS Y FERRICIANUROS

Estando situados los valores de los potenciales en los puntos de equivalencia en -120 mV. para cromatos y $+110$ mV. para ferricianuro, parece que, en principio fuese posible una valoración simultánea de ambos en la misma muestra.

Sin embargo, la experiencia nos muestra después de muchos ensayos, que no es posible ya que, a lo que parece, el ferricianuro induce la reducción prematura del cromato por el Sn (II).

Un intento de efectuar esta valoración simultánea en presencia del complejo amoniacal de la plata, para exaltar el potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a fin de distanciarle del sistema $\text{Cr}(\text{IV}) / \text{Cr}(\text{III})$ y buscar la posibilidad de la valoración simultánea dio como resultado, de interpretación difícil, que el complejo de la plata se reduce en las proximidades del punto de equivalencia correspondiente a la valoración total de ferricianuros y de cromatos, cuando reiteradas experiencias anteriores demostraron la imposibilidad de la valoración del cromato utilizando como indicador el complejo amoniacal de la plata. Esto nos afirma la idea de que la reducción del ferricianuro provoca otra reducción prematura del cromato.

Así pues, aún cuando dicho complejo amoniacal de la plata podría servir en la valoración de la suma de ambos oxidantes, preferimos utilizar como indicador final de esta valoración conjunta la dimetilgloxima ferrosa porque da puntos finales más netos.

En otra toma de muestra del mismo volumen a la que se ha adicionado ya el carbonato sódico, se reduce el ferricianuro por el peróxido de hidrógeno, hirviendo luego persistentemente hasta descomponer el exceso de H_2O_2 . Los cromatos no son afectados por este tratamiento.

Se enfría la disolución y el cromato se valora como anteriormente.

La Tabla XVIII registra los resultados obtenidos, que son satisfactorios.

TABLA XVIII

Valoración conjunta de cromatos y de ferricianuros con cloruro estannoso 0,1 N ($f = 0,963$).

ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,1 N ($f=1,000$) puestos	ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N ($f=1,000$) puestos	ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,1 N ($f=1,000$) encontrados	ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N ($f=1,000$) encontrados
5.00	5.00	5.01	5.06
10.00	5.00	9.92	5.10
20.00	5.00	20.03	5.01
5.00	10.00	5.01	10.02
5.00	20.00	5.05	19.93

CONCLUSIONES

1.^a Siguiendo la línea de trabajo de las investigaciones efectuadas en la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, acerca del comportamiento de diversos cationes en disoluciones de carbonato sódico, se estudia en esta Memoria la actuación del Sn (II) en las citadas disoluciones, observándose que su comportamiento puede ser muy diferente al que consignan los textos clásicos de Química Analítica cuando se encuentra acompañado de otros cationes, pudiendo no precipitar nada con dicho carbonato y existiendo cationes que favorecen la precipitación y otros que inducen la disolución.

2.^a Se ha estudiado el comportamiento del Sn (II) en disoluciones 0,5 M de carbonato sódico, tanto en frío como a ebullición, en mezclas binarias con 34 cationes, encontrándose los siguientes hechos:

a) **Favorecen la precipitación del Sn (OH)₂** los cationes Pb (II), Cr (III), Ti (IV), Ce (IV), Co (II), Ni (II) y Mn (II).

b) **Favorecen la disolución del Sn (II)** no precipitando Sn(OH)₂ o haciéndolo muy débilmente W (VI), As (V), As (III), Sb (V), Mo (VI), V (V), Th (IV), Zr (IV) y Be (II).

c) El propio Sn (II) induce la disolución de los precipitados que el carbonato sódico puede formar con los siguientes cationes cuando están solos: Sb (III), Sb (V), Zr (IV), Al (III) y Be (II), pudiendo no originarse precipitado alguno a ebullición. Se comprueba que el efecto inductivo es mútuo, particularmente con los cationes que tienden a formar hidróxidos anfóteros.

3.^a Se estudia igualmente el efecto reductor del Sn (II) al pH proporcionado por la disolución de carbonato sódico sobre distintos cationes y aniones, encontrando los siguientes hechos:

a) Son reducidos al estado elemental los cationes: Ag (I), Hg (I), Bi (III) y Au (III), pudiendo ser las reducciones cuantitativas operando a ebullición y aumentando la concentración de carbonato sódico.

b) Son reducidos a grados de valencia inferior los siguientes cationes: Cu (II) a Cu (I) con precipitación de Cu₂O, que puede ser total a ebullición.

El Fe (III) es reducido parcialmente a Fe (II) a la temperatura de ebullición.

c) Los siguientes aniones experimentan las transformaciones que se indican: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se reduce a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; CrO_4^{2-} a Cr (III); MnO_4^- a MnO_2 ; ClO^- a Cl^- ; BrO^- a Br^- ; IO^- a I^- ; O_2^{2-} a 2O^{2-} ; TeO_4^{2-} y TeO_3^{2-} a Te(O) negro; SeO_4^{2-} y SeO_3^{2-} a Se(O), rojo en frío y gris en caliente. Es de destacar ésta última reducción, ya que los textos de Química Analítica señalan como reacción diferencial del Se (IV) del Te (IV) el hecho de que sólo el segundo es reducido por el Sn (II) en medio alcalino.

Los aniones IO_3^- , BrO_3^- y ClO_3^- , no son reducidos en el medio en que se trabaja.

4.^a La acción del Sn (II) sobre los wolframatos, molibdatos o vanadatos es diferente según que el catión estannoso se adicione sobre la mezcla de carbonato sódico y la sal a ensayar o bien sea el carbonato sódico el que se añada sobre los productos de reducción azules en el caso del wolframato y molibdato o pardo rojizos en el caso del vanadato, que se obtienen cuando el Sn (II) actúa en medio ácido sobre los citados aniones. En el primer caso se observa un claro fenómeno de inducción y no hay precipitación alguna de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, salvo en el caso de los molibdatos, en el que aparece una ligera turbidez. Tampoco se ha observado, en este caso, ningún proceso de reducción.

Cuando es el carbonato el que se añade sobre el producto de reacción del Sn (II) y la sal a ensayar, se observa que el precipitado azul del W (V) desaparece quedando la disolución incolora y no apareciendo precipitado alguno de estaño, encontrándose en la disolución Sn (II) y W (VI).

El precipitado azul de Mo (V) pasa a pardo, precipitando $\text{MoO}(\text{OH})_3$ que no se disuelve totalmente en el carbonato y que retiene $\text{Sn}(\text{OH})_4$; las disoluciones en este caso son pardo amarillentas y en ellas se comprueba la existencia del anión MoO_3^- y, a veces, ligeramente azuladas, existiendo en este caso en la disolución Mo (V), Mo (VI), Sn (II) y Sn (IV).

Con vanadato, se obtiene primero un precipitado verde, posiblemente de $\text{V}(\text{OH})_3$, que al hervir pasa a pardo oscuro y luego

a gris, quedando retenido en parte el vanadio en forma de $V(OH)_2$ sobre el precipitado de $Sn(OH)_4$ y pasando parte a la solución como $V_2O_5H^-$, pardo rojizo. Como se observa en los dos últimos casos, no se recuperan los grados de oxidación máximos de los aniones.

5.^a Como consecuencia de los ensayos anteriores se sugieren varias hipótesis de trabajo, escogiendo como más factible, dado el instrumental disponible en el laboratorio, el estudio amplio de los fenómenos redox que provoca el Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico con vistas a sus aplicaciones cuantitativas.

En consecuencia, se hace un estudio teórico del poder reductor del Sn (II) en medios alcalinos y en presencia de carbonato sódico especialmente, encontrándose experimentalmente y comprobando la teoría, que en dicho medio el Sn (II) no se dismuta ni tampoco precipita SnO , incluso a ebullición.

Igualmente se estudia la concentración máxima de cloruro estannoso que puede permanecer en disoluciones de carbonato sódico y la estabilidad de dicho Sn (II) en esta disolución, encontrándose que la concentración máxima es aproximadamente 0,01 N en $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$ y que el Sn (II) se oxida muy lentamente al aire pudiendo permanecer incluso dos días como tal Sn (II).

6.^a Vista la poca estabilidad de las disoluciones valoradas de cloruro estannoso en medio clorhídrico por su fácil oxidación por el oxígeno atmosférico, lo que obliga a su conservación en dispositivos especiales en atmósfera inerte, como el propuesto por Z. G. Szabó y E. Sugár, que utilizan atmósfera de CO_2 , y empleado en nuestras experiencias, y al objeto de obviar este inconveniente haciendo menos laboriosas las valoraciones, se han buscado otros disolventes del cloruro estannoso encontrando que las disoluciones en mezcla de glicerina-etanol apenas son oxidadas por el oxígeno atmosférico y su factor se mantiene prácticamente invariable a lo largo de un mes sin que sea necesario tomar precauciones especiales para protegerlas de la luz y del aire. El poder reductor del Sn (II) en estas disoluciones es sensiblemente el mismo que el de las clorhídricas, como se comprueba por las medidas de sus potenciales respectivos.

De esta manera, se propone por vez primera, una disolución de cloruro estannoso en mezcla de tres partes de glicerina y una de etanol, como reactivo para valoraciones reductimétricas.

7.* Se hace un estudio potenciométrico utilizando un valorador RADIOMETER TIPO TTT 1, con electrodos de platino, como indicador, y de calomelanos saturado, como referencia, del comportamiento de cada una de las dos soluciones de cloruro estannoso, en ácido clorhídrico y en glicerina-etanol, frente a distintas disoluciones 0,1 N de los cationes y aniones que en la primera parte de esta Memoria se ha visto que pueden ser reducidos por el cloruro estannoso en medio de carbonato sódico, añadiendo cuando es necesario, agentes complejantes adecuados para evitar la formación de precipitado si se trata de un catión a valorar, obteniéndose los siguientes resultados:

a) El Bi (III), mantenido en disolución en presencia de tartratos, citratos o AEDT y en disolución saturada de carbonato sódico, se reduce cuantitativamente a Bi(O), pero no existen saltos definidos de potencial en las proximidades de la equivalencia.

b) La Ag (I), mantenida en disolución por formación de su complejo amoniacal, también se reduce cuantitativamente, pero aunque se obtienen saltos de potencial muy amplios, no se encuentran valores constantes y reproducibles, posiblemente por no disponer de electrodo indicador adecuado, y también por la posible influencia del oxígeno atmosférico dados los valores muy negativos del potencial.

c) Igualmente las disoluciones de Au (III) y de Te (IV) son precipitadas cuantitativamente al estado elemental, pero ni en uno ni en otro caso el curso potenciométrico de la valoración señala procesos reproducibles ni valores constantes del potencial.

d) Se estudia igualmente la reducción del anión permanganato y aunque potenciométricamente se constata una variación paulatina del valor del potencial con un salto de unos 200 mV., no se logran resultados reproducibles al variar la concentración de permanganato, posiblemente porque la precipitación de mangánitos diversos influyan en el proceso. Diversas tentativas de valoración en presencia de pirofosfato, oxalato o fluoruro sódicos, para evitar la precipitación de compuestos de Mn (IV), tampoco fue-

ron efectivas porque en estos casos el compuesto de Mn (VII) es reducido parcialmente a Mn (III) y parte a Mn (IV).

e) También se ha estudiado la reducción del hipoclorito sódico; en este caso, sólo con la disolución clorhídrica de Sn (II), ya que el anión actúa sobre la mezcla glicerina-etanol. Se obtienen fluctuaciones del potencial muy variadas, aunque los saltos del potencial en las proximidades de la equivalencia son muy amplios. Para evitar la posible acción secundaria del cloro libre que suelen contener las soluciones de hipocloritos alcalinos, se hicieron tentativas de valoración con disoluciones de hipoclorito cálcico y de Cloramina T, encontrando la imposibilidad de valoración con este método, a menos que se trabaje en atmósfera inerte.

Como en principio, se encontraron muy buenos resultados con disoluciones de ferricianuro potásico y de dicromato potásico, se escogieron estos oxidantes para hacer un estudio completo de su valoración por el procedimiento que nos ocupa.

8.^a Se hace un estudio exhaustivo de la valoración del ión ferricianuro por el Sn (II) en presencia de carbonato sódico, fijando la influencia de la concentración de carbonato sódico, del oxígeno atmosférico, de la concentración de ferricianuro y de las diferencias entre las disoluciones clorhídricas y en glicerina-etanol del Sn (II), y estableciendo un procedimiento operatorio sencillo para la valoración de ferricianuros en disoluciones saturadas de carbonato sódico, que no es influenciado por el oxígeno atmosférico, ni por la concentración del ferricianuro en las cantidades que corrientemente se utilizan en los análisis habituales, y que el proceso ocurre lo mismo con disoluciones clorhídricas de Sn (II) que con las de glicerina-etanol.

Se fijan las variaciones del potencial y se construye la gráfica correspondiente.

9.^a Aunque el propio ferricianuro actúa de autoindicador, decolorándose la disolución en el punto de equivalencia, y con objeto de poder utilizar el método cuando no se disponga de potenciómetro o en disoluciones coloreadas o turbias, se han ensayado diversos indicadores redox de punto final, dentro de los pocos que la bibliografía consigna para su empleo en medio alcalino, encontrando que de dichos indicadores solamente se ob-

tienen virajes, y no muy claros, con la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario, cuyos cambios de color dependen fundamentalmente de la forma en que ha sido preparado, y se sugieren las modificaciones adecuadas para la elaboración del indicador.

Se obtuvieron resultados excelentes empleando como indicador de punto final el complejo amoniacal de la plata, basándonos en el hecho de que la plata es reducida en este complejo a un potencial ligeramente inferior al que nos marca el punto final de reducción del ferricianuro. De esta manera se consiguen simultáneamente dos objetivos: de una parte exaltar el potencial oxidante del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por precipitación del ferrocianuro de plata y de otra, la perfecta detección del punto final por el color pardusco de la plata precipitada.

Como no existen antecedentes bibliográficos de haber sido utilizado este sistema indicador, se propone en esta Memoria por vez primera.

10. Se aplica el procedimiento a la determinación del ferricianuro contenido en un pigmento azul a base de azul de Turnbull, y en mezclas de azules de Turnbull y de Prusia.

Los pigmentos se atacan por disolución concentrada de carbonato sódico y en la disolución separada de los hidróxidos de hierro precipitados, se valora el ferricianuro por el procedimiento que se ha descrito.

Este método es más exacto que los procedimientos empíricos, carentes por lo general de rigor científico, que consignan los textos de análisis químico aplicado.

11. Se hace un estudio amplio de la valoración de los cromatos, teniendo en cuenta todas las variables que afectan al proceso, y se establece un proceso operatorio en el que, por vez primera, se consigue valorar cromatos en medio alcalino sin recurrir a atmósfera inerte ni a reactivos reductimétricos poco estables.

Como en el caso del ferricianuro se fijan las variaciones del potencial y se construye la gráfica correspondiente.

12. Dada la dificultad de apreciar visualmente el punto de equivalencia en esta valoración por el intenso color verde del $\text{Cr}(\text{III})$, lo que obliga a una detección potenciométrica del mismo,

se buscó insistentemente un indicador redox del punto final, ensayando todos los propuestos por la bibliografía que nos fueron asequibles, así como otros de precipitación análogos al del complejo amoniacal de la plata empleado para el ferricianuro.

Sólo se encontraron resultados aceptables empleando como indicador la dimetilglioxima ferrosa con la que se obtiene un viraje de color al rosa púrpura en el punto de equivalencia.

Este hecho es interesante ya que, por vez primera, se emplea la dimetilglioxima ferrosa como indicador de manera inversa a como se emplea corrientemente.

13. Una aplicación de gran interés práctico por el método que se propone para la valoración de cromatos radica en el hecho de que mediante ella se pueden resolver fácilmente problemas de cromatos con reductores que son perfectamente compatibles en medio alcalino pero no en medio ácido, y cuya resolución por los métodos ordinarios de análisis implica procesos laboriosos y a veces de muy difícil resolución. Como ejemplo se han ensayado mezclas de cromatos con sulfitos, tiocianatos y ioduros en cantidades variables de los mismos, encontrándose siempre buenos resultados.

14. Asimismo y también como interesante aplicación práctica del método se determina por este procedimiento el contenido en productos de alto contenido en este metal difícilmente solubles en ácidos y que exigen una disgregación alcalina oxidante y en cuyo extracto acuoso puede valorarse el cromato sin acidulación, después de ajustar el pH al medio alcalino conveniente.

De esta forma se ha determinado el cromo en un acero tipo fuertemente aleado, en un ferrocromo tipo y en una cromita. En cada caso los resultados encontrados han sido satisfactorios.

15.—Se ha intentado efectuar una valoración sucesiva de cromatos y ferricianuros dado que los respectivos saltos de potencial en los puntos de equivalencia correspondientes están suficientemente distanciados. No se encontraron resultados concordantes porque, al parecer, el ferricianuro induce la prematura reducción del cromato, por lo que ambas reducciones se superponen.

Un intento de distanciar los potenciales respectivos utilizando el complejo amoniacal de la plata como exaltador del poder oxidante del ferricianuro, tampoco dio resultados satisfactorios.

Este problema queda resuelto haciendo una valoración conjunta de ferricianuros y de cromatos en una toma de muestra empleado dimetilgloxima ferrosa como indicador de punto final. En otra toma igual se reduce en medio alcalino de carbonato sódico el ferricianuro a ferrocianuro por ebullición con peróxido de hidrógeno, y se valora luego el cromato que no ha experimentado alteración por el agua oxigenada.

BIBLIOGRAFIA

- (1) S. ARRIBAS.—*Marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros*. Rev. Fac. Cienc. Universidad de Oviedo, 2, 105 (1961).
- (2) R. TAIMINI Y MANOHAR-LAL.—*Anal. Chim. Acta*, 17, 367, 372 (1957); 21, 1 (1959); 22, 311 (196).
- (3) C. B. SALARIA.—*Anal. Chim. Acta*, 21, 313 (1959).
- (4) R. MORO.—*Tesis doctoral* Rev. Fac. Cienc. Universidad de Oviedo, IV, 2, 5 (1963).
- (5) S. ARRIBAS Y R. MORO.—*Inf. Quím. Anal.* 17, 5 (1963).
- (6) S. ARRIBAS Y R. MORO.—*Inf. Quím. Anal.* (en prensa).
- (7) S. ARRIBAS Y R. MORO.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quím.*, (en prensa).
- (8) P. PASCAL.—“*Nouveau Traité de Chimie Minérale*”, vol. VIII. Masson. Paris (1963).
- (9) G. CHARLOT.—“*L'Analyse Qualitative et les Reactions en Solutions*” 4e ed. Masson. Paris (1957), pág. 84.
- (10) F. BURRIEL, F. LUCENA Y S. ARRIBAS.—“*Química analítica cualitativa*”, 4.º ed. Paraninfo. Madrid, 1964. pág. 270
- (11) N. TANANAIFF.—*Z. anorg. Chem.*, 133, 372. (1924).
- (12) F. FEIGL.—*Spot Test in Inorganic Analysis*. 5.ª ed. Elsevier Publishing Co. New York, 1958. pág. 111.
- (13) F. BURRIEL, F. LUCENA Y S. ARRIBAS.—*Ob. cit.* (10), pág. 288.
- (14) G. CHARLOT.—*Ob. cit.* (9), pág. 249.
- (15) G. CHARLOT Y R. GAUGIN.—*Les Méthodes d'Analyse des Réactions en Solution*. Masson. Paris (1951), pág. 210.
- (16) F. BURRIEL, F. LUCENA Y S. ARRIBAS.—*Ob. cit.* (10), pág. 60.
- (17) Valores tomados de W. M. LATIMER.—*The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2.ª ed. Prentice-Hall, Inc. N. Y. 1952.
- (18) MIYAMOTO.—*Bull. Chem. Soc. Japón*, 2, 155 (1927); 7, 56 (1932).
- (19) FILSON Y WALTON.—*J. Phys. Chem.* 36, 740 (1932).
- (20) LACHMAN Y TOMPKIS.—*Trans Far-Sve*, 40, 130 (1944).
- (21) Z. G. SZABO Y E. SUGAR.—*Anal. Chim. Acta*, 6, 292. (1952).
- (22) HALINA BASINSKA Y WIESLAW RICHCIK.—*Talanta*, 10, 1299 (1963).
- (23) ABEL.—*Monatsch.* 85, 949 (1954).
- (24) HARING Y WALTON.—*J. Phys. Chem.*, 37, 133 (1933); 37, 375 (1933).
- (25) BAKER.—*J. Apply. Chem.* Londres, 3, 323 (1953).
- (26) SHAH.—*Dissert. Abstr.*, 17, 1316 (1957); *Anal. Abstr.* 5, 766 (1958).
- (27) O. SLETTEN Y C. BACKS.—*J. Am. Water Works. Assoc.*, 53, 1031 (1961); *Chem. Abstr* 55, 22321-C (1961).
- (28) A. HENRIKSEN.—*Analyst*, 88, 898 (1963).
- (29) HANTSCH.—*Z. Anorg. Chem.* 20, 289 (1902).

- (30) F. BERMEJO.—*Química Analítica Cuantitativa*. 2.^a ed. Imprenta de Seminario Conciliar. Santiago de Compostela (1963), pág. 778.
- (31) Z. G. SZABO y E. SUGAR.—*Op. cit.* (21), pág. 302.
- (32) E. MÜLLER y O. DIEFENTHALER.—*Z. anorg. Chem.*, 418 (1910).
- (33) LEWIS y SARGENT.—*J. Am. Soc.*, 31, 355 (1909).
- (34) E. MÜLLER.—*Z. Phys. Chem.* 88, 46 (1914).
- (35) I. M. KOLTHOFF.—*Z. anorg. Chem.*, 110, 143 (1920).
- (36) C. DEL FRESNO y L. VALDÉS.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quim.* XXVII, 368 (1929), y *Z. anorg. Allg. Chem.*, 183, 251 (1929).
- (37) H. WILLARD y G. MANALO.—*Anal. Chem.* 19, 162 (1947).
- (38) G. CHARLOT.—*Ob. cit.* (9), pág. 68.
- (39) H. BOLLEBACH y E. LUCHMANN.—*Z. anorg. Chem.*, 60, 446 (1909).
- (40) P. E. BROWNING y H. E. PALMER.—*Z. anorg. Chem.*, 59, 71 (1908) y 62, 218 (1909).
- (41) M. E. M. ERKER.—*Rec. Trav. Chim.*, 13, 36 (1894).
- (42) H. E. PALMER.—*Z. anorg. Chem.*, 67, 317 (1910).
- (43) C. SCAGLIARINI.—*Att. X Cong. Vat. intern. Chim.* 30, 466 (1929).
- (44) O. TOMICEK.—*Rec. Trav. Chim.*, 44, 410 (1925).
- (45) O. TOMICEK y F. FREIBERGER.—*J. Am. Chem. Soc.* 57, 801 (1935).
- (46) CIBA.—*Rev.* 4, 1931, (1941).
- (48) G. CHARLOT.—*Bull. Soc. Chim.*, 6, 977, 1447 (1939).
- (47) A. IONESCU y V. VARGOLICI.—*Bull. Soc. Chim. Rumania*, 2, 38 (1920).
- (49) C. DEL FRESNO y O. MAIRLOT.—*Rev. Acad. Ciencias*, Madrid, 30, 315 (1933).
- (50) F. L. HAHN.—*Z. angew. Chem.* 40, 351, (1927).
- (51) P. DIKENS y G. MAASSEN.—*Arch. für Eisenhüttenwess.* 9, 44, (1935).
- (52) M. G. BAPAT y S. V. TATWAWADI.—*Z. Anal. Chem.*, 156, 213, (1957) y 163, 291 (1958).
- (53) B. R. SANT.—*Anal. Chim. Acta*, 19, 205 (1958) y *Z. Anal. Chem.*, 145, 257 (1955); 158, 205 (1958) y *Anal. Chim. Acta*, 19, 253 (1958).
- (54) F. BURRIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quim.*, 50 B, 289 y 303 (1954) y *Anal. Chim. Acta*, 10, 30 (1954).
- (55) S. ARRIBAS.—*Tesis doctoral*. Publicaciones Fac. Ciencias. Universidad de Oviedo, 1953.
- (56) F. LUCENA y SÁNCHEZ.—*Talanta* 1, 305, (1958).
- (57) SUSEELA B. SANT.—*Z. anal. Chem.* 168 (2), 112-115 (1959).
- (58) TATWAWADI.—*Z. Anal. Chem.*, 168 (1), 15-17, (1959).
- (59) V. D. ANAND.—*Z. Anal. Chem.* 174 (3), 192-193, (1960).
- (60) L. ERDEY, G. SVEHLA.—*Z. Anal. Chem.* 163, 6-11, (1958).
- (61) L. ERDEY, G. SVEHLA.—*Z. Anal. Chem.*, 167 (3), 164-172 (1959).
- (62) L. ERDEY, G. SVEHLA y KOLTAY.—*Anal. Chim. Acta*, 27 (2), 164-168 (1962).
- (63) L. ERDEY, KOLTAY y SVEHLA.—*Anal. Chim. Acta*, 27 (4), 363-365, (1962).
- (64) F. SOLYMOSI y A. VARGA.—*Anal. Chim. Acta*, 17, 608, (1957).
- (65) F. SOLYMOSI y J. CSIK.—*Chemist Analyst*, 49 (1), 12-13, (1960).
- (66) MITSUO KIBOKU.—*Japan Analyst*, 10 (1), 19 (1961); *Anal. Abstr.* 2142 (1963).
- (67) C. DEL FRESNO y L. VALDÉS.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quim.* 27, 595 (1929).
- (68) I. M. KOLTHOFF.—*Fharm Wekblad*, 59, 66 (1922).
- (69) F. BERMEJO.—*Ob. cit.* (30), pág. 757.
- (70) S. ARRIBAS.—*Tesis doctoral. Op. cit.* (55), pág. 19.
- (71) H. WILLARD y YOUNG.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 5, 154, (1953).
- (72) N. FRUMINE y MUSTAFIN.—*Zhur. Anal. Chim.*, 15 (6), 671, (1960). *Anal. Abstr.* 635 (1962).

- (73) L. ERDEY.—*Chemist. Analyst.*, 48, 106 (1959).
- (74) L. ERDEY E I. KASA.—*Talanta*, 10, 1273 (1963).
- (75) G. CHARLOT.—*Bull. Soc. Chim.* 6, 970, (1939); 6, 1447, (1939) y 7, 144 (1940).
- (76) J. BITSKEI.—*Acta Chim. Acad. Sci. Hunhar*, 10, 313, (1957). *Anal. Abstr.* 8 (1958).
- (77) W. SCOTT.—*Standard Methods of Chemical Analysis*, 4.^a ed. vol. II. (1927), pág. 1196.
- (78) V. VILAVECHIA.—*Tratado de Química Aplicada*. Ed. 1918. G. Gili. Barcelona, vol II, pág. 548.
- (79) BERL-LUNGE D'ANS.—*Métodos de Análisis Químico Industrial*. Vol. V. parte 2.^a, (1948), pág. 1121.
- (80) KASNER.—*Arch. Pharm. Weckblad* 51, 330 (1886).
- (81) C. DEL FRESNO Y E. MAILOT.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quím.* XXX, 254, (1932).
- (82) C. DEL FRESNO Y E. MAILOT.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quím.* XXXI, 122 (1933).
- (83) LINGANE Y KOLTHOFF.—*J. Am. Chem. Soc.*, 62, 852, (1940).
- (84) GMELINS.—*Teil A. Lieferung 2. System-nummer* 52, (1963), pág. 680 y siguientes.
- (85) I. V. PYATNITSKII Y A. KH. KLIBUS.—*Ukr. Khim. Zhur*, 29, (3), 245-251 (1963); *Anal. Abstr.*, 484 (1964).
- (86) GMELINS.—*Loc. cit.* (84), pág. 696.
- (87) K. WEBER Y S. AASPERGER.—*J. Chem. Soc.*, 25, 2119, (1948).
- (88) GMELINS.—*Loc. cit.* (84), pág. 648.
- (89) G. CHARLOT.—*Les Méthodes de la Chimie Analytique. Analysis Quantitative Minérale*, 4.^a ed. Masson et Cie. Paris (1961), pág. 379.
- (90) M. JEAN.—*Précis d'Analyse Chimique des Aciers et des Fontes*. Dunod. Paris. 1949, pág. 191.
- (91) ASTM. *Methods Chemical Analysis of Metals*, (1960), pág. 132.
- (92) S. ARRIBAS JIMENO.—*Química e Indústria*. VI (1959), 131.
- (93) BERL-LUNGE D'ANS.—*Métodos de Análisis Químico Industrial*, tomo II, 2.^a parte, (1949), pág. 523.
- (94) *Análisis de Metales. Métodos de Control Industrial*. Comisión Especial de Químicos de la Sociedad de Metalúrgicos y Mineros Alemanes. Tomo I, Aguilar, 1958, pág. 518.
- (95) *Analyse des Matières Minérales*. Alberti y Charles Meurice. Dunod. Paris. 1954, pág. 504.
- (96) *Análisis de Metales. Métodos de Arbitraje*. Comisión Especial de Químicos de la Sociedad de Metalúrgicos y Mineros Alemanes. Aguilar. Madrid. 1953, pág. 224.

El presente trabajo constituye la tesis Doctoral del autor, efectuado bajo la dirección del Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Oviedo, don Siro Arribas Jimeno y que fue presentada el día 11 de junio de 1964 ante el Tribunal constituido por:

Excmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire (Presidente).

Excmo. Sr. Dr. D. Francisco Buscaróns Ubeda.

Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Bermejo Martínez.

Ilmo. Sr. Dr. D. Siro Arribas Jimeno (Director) y

Ilmo. Sr. Dr. D. Rafael Usón Lacal (Secretario), habiendo sido calificado de "Sobresaliente cum laude".