



# Utilización analítica del ión ferrocianuro

POR EL

DR. MIGUEL GERARDO GUILLEN LOPEZ

*Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias*

## OBJETO DEL TRABAJO

Durante varios años se ha venido desarrollando en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Murcia, un estudio sistemático de los indicadores de adsorción en argentometría y en mercurimetría. Se han utilizado nuevos sistemas indicadores en las valoraciones de cloruros, bromuros, yoduros y sulfocianuros con  $\text{Ag}^+$  y a la inversa; de cloruros y bromuros con  $\text{Hg}_2^{+2}$  y a la inversa y de  $\text{Hg}^{+2}$  con sulfocianuro y a la inversa. Y en estos estudios se han propuesto nuevas explicaciones referentes al mecanismo íntimo de los procesos indicadores, que han aclarado en muchos aspectos la clásica teoría de FAJANS de los indicadores de adsorción.

Faltaba en tales estudios el empleo del ión ferrocianuro, ión del grupo analítico de los hidrácidos, que aunque presentando un comportamiento similar al de éstos, ha sido poco utilizado en argentometría. Aunque no parece que el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  pueda tener cualidades especiales ó preferentes sobre los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  ó  $\text{I}^-$ , del mismo grupo en volumetrías argentométricas, sin embargo y aparte de complementar el estudio de los indicadores del tipo antes indicado, principalmente de los denominados de oxi-adsorción, tiene de por sí una gran importancia. En efecto, como es sabido, su uso no queda restringido a la argentometría, sino que desde antiguo y también modernamente, ha sido muy empleado, sobre todo en las volumetrías de zinc y plomo.



La naturaleza reductora del susodicho ión, le hace además muy interesante desde el punto de vista de los procesos de oxi-adsorción; y en tal sentido, la interpretación teórica de los resultados potenciométricos de las volumetrías examinadas, nos ha permitido dar un avance más en la teoría de aquellos indicadores en particular y en la de los de adsorción en general.

Desde un punto de vista práctico recomendamos nuevas determinaciones con los indicadores o-tolidina y bencidina en presencia de algo de ferricianuro, para los  $Pb^{+2}$ , tanto por vía directa como por la inversa y por retroceso; con el sistema indicador ferricianuro-tetrábase, para los  $Ag^+$ ; con los sistemas ferricianuro-o-dianisidina y o-tolidina, por vía directa e inversa, para los  $Cd^{+2}$ ; y con los sistemas ferricianuro-o-tolidina y p-fenetidina, para los  $Zn^{+2}$ . Muchas de estas volumetrías presentan la ventaja de que los sistemas indicadores recomendados son de naturaleza ácido-resistente.

Aunque nos hemos limitado a los casos favorables, debemos señalar que para mayor brevedad excluimos la presentación del estudio realizado con otros sistemas indicadores y otros iones, cuando los resultados obtenidos no eran analíticamente utilizables. Así, hemos omitido todas nuestras investigaciones referentes a las determinaciones de  $Ag^+$  con los sistemas ferricianuro-difenilamina, o-dianisidina,  $\alpha$ -naftilamina, difenilcarbazida, p-fenetidina y o-tolidina; de  $Pb^{+2}$  con los sistemas indicadores ferricianuro-o-dianisidina y tetrábase; de  $Cd^{+2}$  con el sistema ferricianuro-tetrábase y de  $Hg_2^{+2}$  empleando los sistemas ferricianuro-o-dianisidina, tetrábase y difenilcarbazida.

## I

CLASIFICACION DE LAS VOLUMETRIAS DE PRECIPITACION  
QUE UTILIZAN EL ION FERROCIANURO COMO REACTIVO  
PRECIPITANTE

Antes de presentar el estudio de las diferentes volumetrías utilizando el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  como reactivo precipitante, que comprende esta memoria, nos ha parecido pertinente hacer una clasificación general que incluya nuestras determinaciones en el marco general de todas las posibles. Esto nos parece conveniente por dos razones; en primer término, porque nuestras volumetrías se presentan en un orden que responde a la ordenación analítica de los cationes, es decir, en la sucesión plata, plomo, cadmio y zinc. Pero hay una razón de más interés, y es que hasta ahora tal clasificación no ha sido hecha, entre otras razones, por no haber sido conocidos hasta la actualidad los procesos de índole tan diferente involucrados en las mismas. Así no es extraño, que KOLTHOFF y STENGER (1) en su obra clásica *Volumetric Analysis*, a propósito de la determinación de  $\text{Pb}^{+2}$  con ferrocianuro, utilizando el indicador propuesto por R. BURSTEIN, alizarínsulfonato sódico, digan textualmente: «*Es probable que el pH de la mezcla tenga considerable influencia sobre los resultados; BURSTEIN aparentemente trabajó sólo con disoluciones de las sales, tal como las recibía*».

Por otra parte, en la determinación clásica de CONE y CADY, de zinc con ferrocianuro potásico, utilizando la difenilamina como indicador y

en las modificaciones ulteriores, sobre todo de I. M. KOLTHOFF y E. A. PEARSON (2), se llega a la indicación del punto de equivalencia, por el cambio redox experimentado por este indicador en el medio y sin que sea destacable la influencia de los procesos de adsorción, debido a la gran acidez sulfúrica a que operan. En cambio, en esta misma volumetría, A. B. CRAWFORD y E. BISHOP (3), utilizando la o-dianisidina y a pesar de que las condiciones de acidez sulfúrica son similares, aprovechan a un tiempo el proceso redox en el medio y los cambios que experimenta el indicador, motivados por procesos de adsorción. Nosotros mismos, utilizamos en la determinación de  $Pb^{+2}$  con ferrocianuro potásico, en presencia de o-tolidina y bencidina, el proceso redox y los fenómenos debidos a la adsorción, principalmente en la superficie de la red.

Pensamos que podría resultar útil hacer una clasificación de conjunto de todos los casos posibles, propios y de otros investigadores, por su interés teórico y como directriz de futuras investigaciones.

Las volumetrías de precipitación con el empleo de indicadores interinos, las dividiremos en dos grandes grupos: 1.º *Volumetrías en las que solamente tienen lugar cambios debidos a las variaciones ácido-base* y 2.º *Volumetrías en las que se utiliza la variación redox del par ferrocianuro-ferrocianuro*.

1.º Las volumetrías del primer grupo se fundan en la naturaleza ácida de las disoluciones de nitrato de plomo, debida a la hidrólisis y en la naturaleza alcalina de las disoluciones de ferrocianuros alcalinos. Nos extraña pues, la afirmación dubitativa de KOLTHOFF; más aún, el no haber encontrado en la bibliografía el estudio potenciométrico de la evolución del pH durante la precipitación del compuesto de plomo con el ferrocianuro o a la inversa. Por eso, nosotros hemos realizado las indicadas medidas, utilizando como electrodo indicador el de vidrio y como de referencia el de calomelanos saturado. De todas formas, tampoco debe extrañarnos mucho la falta antes aludida, pues en general, las alcalimetrías y acidimetrías que utilizan los fenómenos de hidrólisis, están reducidas en el presente casi únicamente a medios homogéneos y son muy escasas las que utilizan la variación del potencial de acidez en fase heterogénea. Por eso hemos efectuado diversas medidas de este último tipo, en los casos de precipitación de plata y plomo con ferrocianuro y a la inversa. La gráfica n.º 1 pone de manifiesto la gran magnitud del salto que tiene lugar en este proceso de *neutralización en fase heterogénea*, en el caso de la precipitación de nitrato de plomo con ferrocianuro sódico. La gráfica n.º 2 muestra la evolución del pH a lo largo de la precipitación inversa de ferrocianuro sódico con disolución de nitrato de plo-

mo. La gráfica n.º 3 se refiere a la precipitación de ferrocianuro sódico con disolución de nitrato de plata.

Puede observarse en primer término, que el salto es mayor con nitrato de plomo que con nitrato de plata, como era de esperar dada la mayor fuerza del ácido  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  que la del  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ . En el caso del plomo, el examen de las gráficas núms. 1 y 2, permite comprender que potenciométricamente incluso podrían hacerse las valoraciones sin el empleo de indicador alguno, es decir, con el electrodo de vidrio como indicador. Pero nuestro objeto por ahora no ha sido otro que poner de manifiesto que un indicador ácido-base, de un intervalo conveniente en relación con el margen de pH correspondiente al salto potenciométrico, podría ser útil, sin necesidad del potenciómetro, para efectuar la volumetría. No sería pues indispensable que tal indicador se adsorbiera. En una palabra, estas volumetrías estarían pues incluidas en el grupo primero y serían de un tipo no afectado por la adsorción.

Pero en otros casos, los indicadores ácido-base empleados se adsorben; en tales circunstancias su viraje corresponde a cambios del potencial de acidez en la superficie de la red del precipitado. Creemos que este es el caso del alizarínsulfonato sódico a que antes nos referíamos.

Sin embargo, no solamente es preciso tener en cuenta en estos casos los cambios de pH originados por un fenómeno que claramente podemos considerar de saturación, sino que también el fenómeno de la adsorción hidrolítica tiene en muchas ocasiones un papel muy preeminente. Tal fenómeno, en cada uno de los casos estudiados en este trabajo, será objeto de ulteriores ampliaciones y por ello, solamente presentaremos en esta ocasión, el correspondiente a la precipitación de los  $\text{Ag}^+$  con los iones ferrocianuro, por lo muy destacado y porque es base en la que fundamos algunas consideraciones teóricas explicativas de fenómenos que más adelante expondremos. Tal es la gráfica n.º 4, que muestra sin necesidad de más consideraciones, la fuerte adsorción hidrolítica que tiene lugar durante la precipitación de una disolución de nitrato de plata con otra de ferrocianuro sódico, hasta el punto, de que no obstante la adición de esta última, de naturaleza alcalina, el pH del medio no solamente no aumenta, sino que desciende desde el principio de la volumetría, elevándose cual corresponde, tanto por la adsorción hidrolítica como por la naturaleza básica del reactivo precipitante, bastante avanzada la volumetría.

2.º Las volumetrías del segundo grupo son también de dos clases, de una manera similar a las que utilizan indicadores ácido-base; es decir, las que utilizan la variación redox del par ferricianuro-ferrocianuro en la fase homogénea acusada por el indicador y aquellas en las que ade-

más es preciso tener en cuenta la acción redox en la superficie de la red, en lugar de en el medio (o al mismo tiempo que en él), o sea, las que podríamos denominar de empleo de indicadores redox en fase heterogénea. En este último caso es preciso tener también en cuenta, la variación del potencial de acidez de la superficie, si se ha de dar una explicación completa sobre los cambios de color de los indicadores que se emplean.

GRAFICA N.º 1

Mls. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ N/10	pH
0'00	4'76
1'00	4'82
1'50	4'83
2'50	4'90
3'50	4'95
4'00	4'96
5'00	5'02
6'00	5'11
7'00	5'19
8'00	5'28
9'00	5'44
9'50	5'65
9'75	5'90
10'00	6'48
10'50	7'50
11'00	7'64
12'00	7'82
13'00	7'93

GRAFICA N.º 2

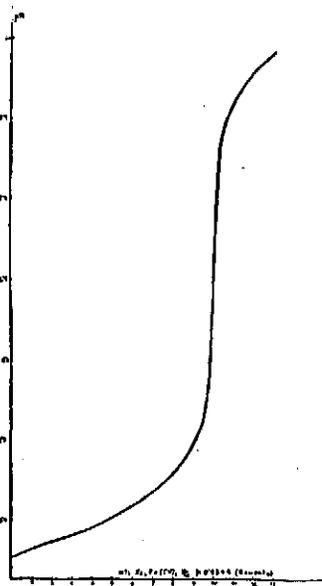
Mls. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ N/10	pH
0'00	8'90
1'00	8'63
2'00	8'50
3'00	8'40
4'00	8'36
5'00	8'28
6'00	8'23
7'50	8'09
8'50	8'06
9'50	7'88
10'00	6'53
11'00	5'98
12'00	5'87
13'00	5'80

GRAFICA N.º 3

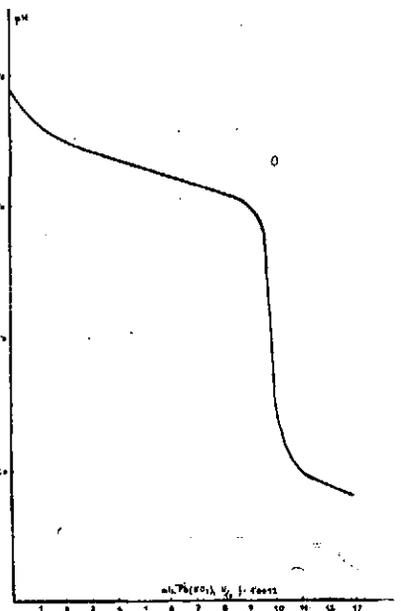
Mls. $\text{AgNO}_3$ N/10	pH
0'00	8'97
1'00	8'04
2'00	7'87
3'00	7'72
4'00	7'67
5'00	7'60
6'00	7'54
7'00	7'42
8'00	7'36
9'00	7'24
10'00	6'66
11'00	6'60
12'00	6'58
13'00	6'56
14'00	6'54

GRAFICA N.º 4

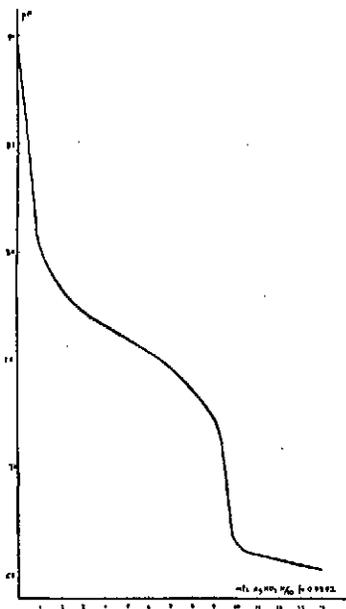
Mls. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ N/10	pH
0'00	6'35
1'00	5'87
2'00	5'80
3'00	5'79
4'00	5'80
5'00	5'83
6'00	5'91
7'00	5'92
8'00	6'03
9'00	6'17
10'00	6'42
11'00	7'02
12'00	7'04
13'00	7'04
14'00	7'04



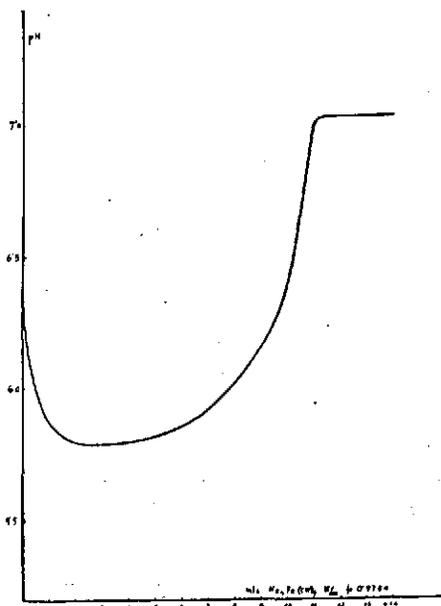
Gráfica núm. 1  
10 mls  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  N/10  $f=1'0012$



Gráfica núm. 2  
10 mls  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  N/10  $f=0'9844$   
(Reciente)



Gráfica núm. 3  
10 mls  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  N/10  $f=0'9764$



Gráfica núm. 4  
10 mls  $\text{AgNO}_3$  N/10  $f=0'9892$

## II

VOLUMETRIAS DE  $\text{Ag}^+$  CON  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Las referencias aparecidas hasta la fecha en la bibliografía, respecto a la determinación volumétrica de los iones plata o ferrocianuro, utilizando la precipitación del ferrocianuro de plata, no son muy abundantes.

En 1920 NIEMZ (4), emplea este método por vía potenciométrica, estudiando la composición del precipitado.

Posteriormente, W. D. TREADWELL y D. CHERVET (5), encuentran que los ferrocianuros de litio o sodio dan lugar a la formación del compuesto  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , cuya composición no cambia por exceso de reactivo, como sucede al utilizar el ferrocianuro potásico.

W. STEYER (6), en 1928, confirma estos resultados, estableciendo que la exactitud del método potenciométrico no es mayor del 0,5 al 1 %.

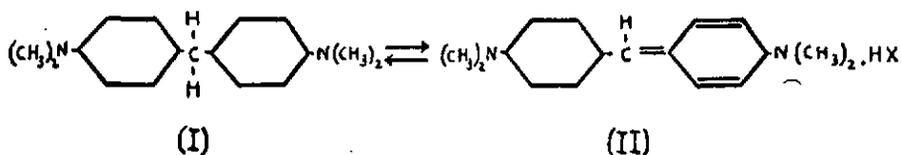
Y finalmente, en 1943, E. A. KOCSIS, Gy. ZADOR y J. F. KALLOS (7) utilizando los indicadores de adsorción, fluoresceinato sódico, eosina azul, eritrosina, floxina, rodamina 6G, primulina, tioflavina S, umbeliferona,  $\beta$ -metilumbeliferona, la mezcla umbeliferona-acetato sódico y tripaflavina, encontraron que se pueden valorar los  $\text{Ag}^+$  con ferrocianuro y a la inversa, con luz ultravioleta filtrada.

## CONSIDERACIONES GENERALES

Nosotros utilizamos la valoración de iones plata con ferrocianuro sódico, empleando como indicador de adsorción la base p-tetrametildiami-

no-difenilmetano (tetrabase o base de Arnold), adicionada del oxidante ferricianuro en medio ácido, es decir, el sistema indicador ferricianuro-tetrabase.

La tetrabase (I) se puede considerar como una forma estable del colorante derivado del difenilmetano (II), debiéndose su intenso color azul a la aparición de enlaces quinoideos:



Los agentes oxidante fuertes convierten la tetrabase (I) en el colorante azul (II). Los iones ferricianuro, de por sí, en medio ácido, no actúan sobre la tetrabase, por ser el potencial normal del sistema:

Ferricianuro + e  $\rightleftharpoons$  ferrocianuro,  $E_0 = 0,36$  volts., inferior al del sistema:

Forma reducida de la tetrabase -  $2e \rightleftharpoons$  forma oxidada de la tetrabase, y naturalmente, la oxidación es aún menos factible en medio ácido, que eleva el potencial de oxidación de esta amina aromática. Sin embargo, es sabido que se origina una oxidación inmediata cuando se añaden los iones  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  ó cualquier otro que forme un precipitado insoluble con los iones ferrocianuro, lo que sucede, ya que siendo la reacción redox:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + \text{leucocolorante} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} + \text{colorante} + \text{H}^+$   
 reversible, el equilibrio de la misma se desplaza hacia la derecha al añadir sales de los metales indicados, con lo que el ferrocianuro se elimina como ferrocianuro insoluble, acrecentándose así el potencial de oxidación del sistema, por lo cual, el colorante se forma en cantidad apreciable. Como se sabe, estos hechos han sido utilizados por L. N. LAPIN (8), para proponer una reacción cualitativa de los iones ferricianuro, con  $\text{Zn}^{+2}$  ó  $\text{Hg}^{+2}$ .

Teniendo en cuenta los hechos anteriores, si se añade a una disolución de nitrato de plata, previamente acidificada con  $\text{HNO}_3$  diluído, disolución alcohólica de la tetrabase y unas gotas de disolución de ferricianuro, se produce, como se dijo antes, la oxidación de la base orgánica, aunque el colorante queda disuelto enseguida por el  $\text{HNO}_3$ , comunicando al medio un color amarillo de oro y apareciendo también un ligero precipitado de ferrocianuro de plata. Si entonces dejamos caer disolución de ferrocianuro sódico, precipita el ferrocianuro de plata blanco, mientras que el medio sigue amarillo. En las proximidades del punto de

equivalencia, el precipitado se vuelve rosa-carne, y en éste, pasa a violeta, decolorándose el líquido.

Debemos señalar que la adición posterior de más disolución de ferrocianuro, ya sobrepasado el punto de equivalencia, hace virar el color del precipitado a azul intenso.

La explicación de estos hechos es la siguiente: Inicialmente, las micelas de ferrocianuro de plata retienen el ión plata en exceso, es decir, son del tipo  $[Ag_xFe(CN)_6]_n Ag^+$ . El catión colorante,  $[tetrabase oxidada]^+$  existente en el medio, no puede entrar en la red, según la teoría clásica de FAJANS, por impedirlo los  $Ag^+$ ; sin embargo, su retención por la superficie del precipitado tiene lugar un poco antes de la precipitación total de los  $Ag^+$ . El potencial de acidez de la superficie de la red, poco antes del punto de equivalencia es tal, que dicha superficie resulta básica, concomitantemente con la evolución inversa de pH que experimenta el medio (véase gráfica n.º 4), y como la tetrabase oxidada se comporta también como un indicador ácido-base (amarillo en el rango ácido y violeta en el alcalino), la pequeña cantidad del indicador retenido comunica la tonalidad rosa-carne. En cuanto se llega al punto de equivalencia, la mayor entrada del catión colorante, origina la coloración violeta. Desde luego, en este momento el estado ácido-base de la superficie es de menor alcalinidad, pero el pH de la misma debe sin duda quedar incluido en el margen de alcalinidad del indicador. La gráfica n.º 4 nos muestra claramente que el pH en cuestión, no deberá ser inferior a 7 y probablemente la acidez de la superficie no variará mucho de este valor en tal instante, aunque el pH del medio sea el correspondiente a la acidez nítrica a que se opera.

Respecto al color azul que se obtiene sobrepasado el punto de equivalencia, su explicación es sencilla e independiente hasta cierto punto, de los virajes propios del sistema indicador ferricianuro-tetrabase. En efecto, cuando sobre una disolución de nitrato de plata, sin ferricianuro ni tetrabase, aunque sí en medio nítrico diluido, se añade ferrocianuro sódico, el precipitado blanco a lo largo de toda la precipitación, se hace azul muy débil sobrepasado el punto de equivalencia; como puede comprenderse, se debe al ferrocianuro que queda libre, una vez precipitados todos los  $Ag^+$ , que experimenta por la presencia del ácido nítrico, una descomposición que deja  $Fe^{+3}$  libres, que no por insignificantes, dejan de ser registrados por su clásica reacción con los  $Fe(CN)_6^{-4}$ , exaltada de sensibilidad por un proceso de adsorción por el ferrocianuro de plata, del azul de Prusia formado.

La gráfica n.º 5 ha sido obtenida potenciométricamente, según las normas clásicas y muestra la variación redox del medio, conteniendo el

sistema indicador ferricianuro-tetrabase, según era de esperar dada su composición.

Aunque volumétricamente no hemos prolongado las investigaciones encaminadas a efectuar la valoración inversa de ferrocianuro sódico con  $\text{Ag}^+$ , utilizando el sistema indicador que nos ocupa, ya que, como se comprende, no presenta interés práctico alguno, se han realizado algunos estudios en dicho sentido, a título de comparación, que completan este trabajo. Por otra parte, resultaba de interés comparar los resultados conseguidos en la argentometría de ferrocianuros con los que han obtenido F. SIERRA y F. ROMOJARO (9) en la determinación de  $\text{I}^-$  y de  $\text{I}^-$  en presencia de  $\text{Cl}^-$ , con el sistema indicador vanadato-tetrabase.

Cuando sobre una disolución N/10 de ferrocianuro sódico en presencia de ferricianuro y tetrabase, en medio nítrico diluido, se añade disolución N/10 de nitrato de plata, las micelas son del tipo  $[\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_n\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  y pueden retener tetrabase no oxidada. La cantidad de iones  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  que pueden retenerse, es al principio muy pequeña, por oponerse a ello los  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  comunes con la red. En una experiencia, en la que para 10,00 mls de disolución de ferrocianuro sódico N/10, se requerían según los factores 9,90 mls de disolución de nitrato de plata N/10, la oxi-adsorción motivada por el comienzo de la introducción de los  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  en la superficie de la red del ferrocianuro de plata, tuvo lugar hacia un gasto de 8,80 mls de la disolución argéntica, en cuyo momento el precipitado comenzó a colorearse de rosa-carne. Entre 9,80 y 10,00 mls, el medio tomó color amarillo de oro y el precipitado adquirió una tonalidad entre rosa y violeta. El color del medio, como se comprende, obedece a la devolución, aunque parcial, del colorante orgánico al medio; y la porción del mismo retenida y no expulsada por los  $\text{Ag}^+$ , se colorea entre rosa más fuerte y violeta, merced al carácter de mayor alcalinidad con que en tales condiciones se encuentra el colorante oxidado.

He aquí la explicación, bastante sencilla, de que la evolución del sistema indicador sea casi idéntica a la obtenida en las valoraciones directas.

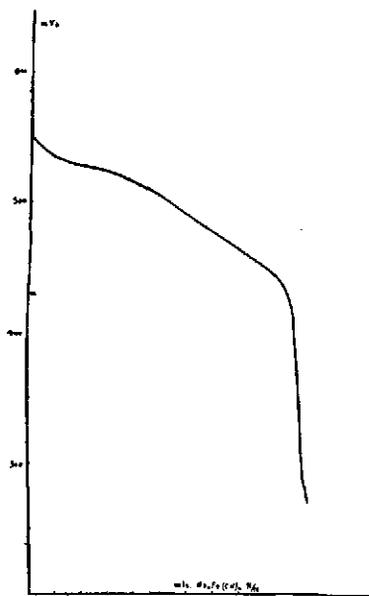
La gráfica n.º 6 muestra la evolución del potencial del medio en este caso y es bastante semejante a la obtenida por F. SIERRA y F. ROMOJARO (9) durante la precipitación de una muestra de yoduro N/10 con nitrato de plata, también en medio nítrico y en presencia del indicador vanadato-tetrabase. El trozo AC señala, como en aquel caso, el intervalo en el que tiene lugar una oxi-adsorción más intensa y por consiguiente, en el que el descenso de potencial se debe a la retirada en mayor grado de los  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  del medio.

GRAFICA N.º 5

Mls. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ N/10	mVs.
0'00	550
1'00	534
3'00	522
5'00	505
9'00	450
9'50	440
10'00	412
10'10	360
10'15	349
10'20	335
10'53	272

Gráfica núm. 5

10 mls  $\text{AgNO}_3$  N 10  $f=0.9892$   
 1'6 mls  $\text{HNO}_3$  N  
 2 gotas  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1'0%  
 2 gotas tetrabase 0'5%  
 11

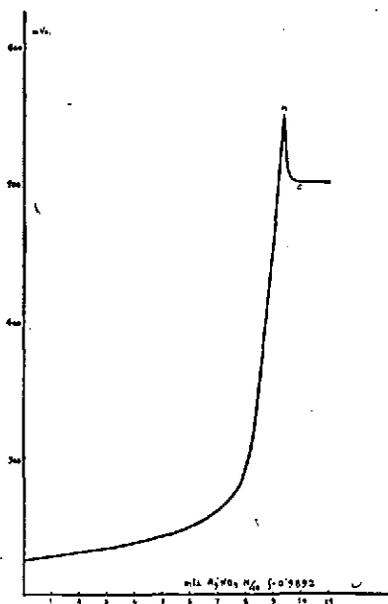


GRAFICA N.º 6

Mls. $\text{AgNO}_3$ N/10	mVs.
0'00	226
1'00	229
2'00	231
3'00	234
4'00	238
5'00	242'5
6'00	249'5
7'00	260
8'00	288
8'40	332
8'80	414
9'05	458
9'20	484
9'40	550
9'62	503
10'00	501
10'50	500
11'00	500

Gráfica núm. 6

10 mls  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  N/10  
 1'6 mls  $\text{HNO}_3$  N  
 2 gotas  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1'0%  
 5 gotas tetrabase 0'5%  
 11



## PARTE EXPERIMENTAL

(A) *Reactivos utilizados*

*Disolución de nitrato de plata.*—Se preparó una disolución aproximadamente N/10, que contrastada gravimétricamente resultó contener 10'6715 grs de plata por litro.

*Disolución de ferrocianuro sódico.*—Se utilizó una disolución N/10 aproximadamente, preparada a partir de la sal  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  y conservada en frasco de color topacio.

Se ha podido apreciar que la cantidad de disolución de ferrocianuro sódico gastada, se aparta algo del valor teórico deducido de la ecuación:



pero entre los límites de concentración utilizados existe una completa proporcionalidad entre las cantidades de disolución de ferrocianuro gastadas y las de plata a valorar, lo que nos ha permitido contrastar la disolución de ferrocianuro sódico utilizada con la de nitrato de plata, valorando mediante idéntico procedimiento al utilizado. De esta forma se hace el método independiente de la ligera discrepancia entre los valores teóricos y experimentales.

Se ha encontrado que 1 ml de disolución de ferrocianuro sódico equivale a 10,5658 mgrs de Ag.

*Disolución de ferricianuro potásico.*—Se disolvió 1 gramo de reactivo Merck en agua hasta completar 100 mls. Esta disolución se conservó en frasco de color topacio y se renovó cada 4 días.

*Disolución alcohólica de p-tetrametildiaminodifenilmetano (tetrabase).*—Se preparó disolviendo 0,5 grs de la base en alcohol de 95° hasta completar un volumen de 100 mls.

(B) *Procedimiento*

A la disolución de nitrato de plata, colocada en un vaso, se le añade  $\text{HNO}_3$  N/1 hasta alcanzar una concentración 0,1 N a 0,3 N en éste, y la cantidad conveniente del sistema indicador ferricianuro-tetrabase. Para cantidades de 10-25 mls de disolución de nitrato de plata N/10, la cantidad a emplear es de II-V gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 % y de V-XII gotas de disolución alcohólica de la base al 0,5 %.

TABLA N.º 1

1 ml de disolución de ferrocianuro sódico equivale a 10'5658 mgrs de Ag.

Exp. n.º	INDICADOR		HNO <sub>3</sub> N/1 mls	Dis. de. AgNO <sub>3</sub> N/10 puesta mls	Dis. de Na <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> N/10 gastada mls	Ag+ puesto grs	Ag+ hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 % gotas	Dis. tetra- base 0,5 % gotas						
1	1	3	0'8	5'00	5'05	0'0534	0'0534	0'0
2	2	5	1'6	10'00	10'10	0'1067	0'1067	0'0
3	4	10	3'3	20'00	20'20	0'2134	0'2134	0'0
4	5	12	4'0	25'00	25'30	0'2668	0'2673	+0'2
5	2	5	4'0	10'00	10'10	0'1067	0'1067	0'0
6	2	5	5'0	10'00	10'10	0'1067	0'1067	0'0
7	2	5	6'0	10'00	10'20	0'1067	0'1078	+1'0
8	2	5	7'0	10'00	no se aprecia el viraje.			



El líquido toma inicialmente color verde, que al cabo de unos instantes pasa a amarillo oro, apareciendo un ligero precipitado de ferrocianuro de plata.

Sobre la disolución problema, adicionada del sistema indicador, se deja caer la disolución de ferrocianuro sódico, muy lentamente y agitando vigorosamente. El precipitado de ferrocianuro de plata que se forma es blanco, mientras que el líquido continúa amarillo oro. Cerca del punto final, el precipitado adquiere color rosa carne y en el punto final, pasa a violeta mientras que el líquido queda incoloro. Por adición posterior de más disolución de ferrocianuro, el precipitado adquiere color azul.

#### COMENTARIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Los valores encontrados en la determinación de nitrato de plata con ferrocianuro sódico, se exponen en la tabla n.º 1, así como la resistencia a la acidez nítrica de esta valoración.

Como se puede apreciar, los resultados obtenidos con el sistema indicador ferricianuro-tetrabase, que se utilizó después de ensayar sin éxito otros varios, son bastante aceptables siempre que se haya verificado un contraste previo de la disolución de ferrocianuro sódico. También se ensayó el ferrocianuro potásico, pero en este caso aparece una mayor discrepancia entre los valores teóricos y los obtenidos experimentalmente, perdiendo claridad el viraje.

Esta valoración ofrece una resistencia a la acidez nítrica que no es muy pequeña, ya que los virajes se aprecian hasta con una concentración 0,5 N.

Para disoluciones N/100 no hemos obtenido resultados aceptables, así como tampoco en las valoraciones inversas ni por retroceso.

Las determinaciones ofrecidas se han realizado a temperaturas que oscilaban de 13° a 30°, sin que se haya podido observar una influencia marcada de este factor sobre el curso de la valoración.

## III

VOLUMETRIAS DE  $Pb^{+2}$  CON  $Fe(CN)_6^{-4}$ 

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

No es nuevo en la bibliografía el empleo del ferrocianuro potásico como reactivo volumétrico del plomo utilizando un indicador interno. R. BURSTEIN (10) dió cuenta de la dosificación del ferrocianuro potásico con nitrato de plomo, empleando una disolución acuosa de alizarínsulfonato sódico como indicador de adsorción.

Posteriormente, A. DEL CAMPO y F. SIERRA (11) ofrecen un estudio sobre la determinación del plomo de una disolución de nitrato de plomo, utilizando como reactivo otra de ferrocianuro potásico y la umbeliferona como indicador fluorescente.

I. TANANAIEV y M. GEORGOBIANI (12) emplean el azul de etilo como indicador.

En 1939 se ha propuesto por EVISTAVI y BARNABISCHVILI (13) un método para determinar el  $Pb^{+2}$  empleando como reactivo, disolución de ferrocianuro, basándose en fenómenos de floculación y peptización.

R. RIPAN (14) utiliza la difenilcarbazona como indicador, valorando en el mismo sentido que BURSTEIN, o sea, ferrocianuro con plomo.

Y finalmente, en 1944, E. A. KOCSIS, J. F. KALLOS, Gy. ZADOR y L. MOLNAR (15) emplean morina,  $\beta$ -metilumbeliferona y la mezcla acetato sódico-umbeliferona, como indicadores para valorar plomo con ferrocianuro potásico, con luz ultravioleta.

Este método ha sido estudiado potenciométricamente por E. MÜLLER y K. GABLER (16), E. MÜLLER y W. PREE (17) y F. FENWICK (18).

## CONSIDERACIONES GENERALES

Cuando sobre una disolución de nitrato de plomo se hace actuar otra de ferrocianuro, el precipitado formado de  $Pb_2Fe(CN)_6$  es de composición perfectamente definida y además, es un compuesto bastante insoluble en agua.

Si la precipitación se realiza en presencia de una base, tal como la bencidina, acompañada de unas gotas de disolución de ferricianuro potásico (es decir, el sistema ferricianuro-bencidina), inicialmente se forma un precipitado azul violáceo. Si ahora se añade, gota a gota, disolución de ferrocianuro potásico, se origina un precipitado de ferrocianuro de plomo con esta misma tonalidad. En el punto de equivalencia, el cambio tiene lugar de violeta a blanco y el medio adquiere la tonalidad amarilla, propia del color del reactivo.

Sorprenderá en el primer momento, que siendo de naturaleza catiónica el colorante meriquinoide formado en la oxidación, sea retenido por el precipitado de ferrocianuro de plomo, no obstante el exceso de  $Pb^{+2}$ . Sin embargo, la explicación del mecanismo interno de estas indicaciones, se comprenderá fácilmente teniendo en cuenta los procesos redox, ácido-base en la superficie y de adsorción.

En efecto, el color azul inicial que se obtiene, previo a la adición de los  $Fe(CN)_6^{-4}$ , está motivado por el clásico proceso redox, de exaltación del potencial del sistema ferri-ferrocianuro, que determina la precipitación, no sólo de ferrocianuro de plomo, sino incluso de ferrocianuro de bencidina, compuesto muy poco soluble. Por ello, aunque los  $Pb^{+2}$  se opongan a la adsorción de la semiquinona en la superficie de la red del ferrocianuro de plomo, tienen un efecto aun menos preferente en la correspondiente retención del colorante azul por el ferrocianuro de bencidina. A esto último se debe la formación inicial de un precipitado azul, aun en presencia de un tan gran exceso de iones plomo. Cuando se añade ferrocianuro, precipita ferrocianuro de plomo, sobre cuya superficie quedan retenidos los  $Pb^{+2}$  y además, el colorante bencidino oxidado, no obstante la oposición de los  $Pb^{+2}$ , probablemente con expulsión de protones. Una vez llegado al punto de equivalencia, la adsorción de iones ferrocianuro por las micelas, realiza la reducción de la base oxidada, con lo que el precipitado queda blanco.

Cuando se opera a la inversa, es decir, con ferrocianuro potásico en presencia de ferricianuro y de la bencidina como indicador, ó por retroceso, el bajo potencial redox del medio impide absolutamente el proceso

de oxidación. Solamente cuando la concentración de los iones ferrocianuro desciende por debajo de un cierto valor, tiene lugar tal fenómeno en la superficie de la red, según el mecanismo de oxi-adsorción repetidamente expuesto.

La gráfica n.º 7 muestra la evolución que experimenta el medio durante el transcurso de la precipitación de una disolución de nitrato de plomo N/10, en presencia de ferricianuro y bencidina. Su evolución no muestra diferencias esenciales con la que se obtiene en ausencia de la base y corresponde, como puede observarse, a la disminución y brusco salto del potencial de la disolución, en correlación con las variaciones normales del sistema redox ferricianuro-ferrocianuro de plomo.

La gráfica n.º 8 señala la evolución redox correspondiente, sin indicador, cuando se procede a la precipitación inversa y la presentamos para que pueda compararse con la gráfica n.º 9, relativa a la misma volumetría procediendo por el método de retroceso, en presencia de bencidina. Puede observarse «grosso modo» que pese a haber menor cantidad de ferricianuro en la potenciometría en blanco (sin indicador), el salto es mayor que cuando la misma se realiza en presencia de bencidina.

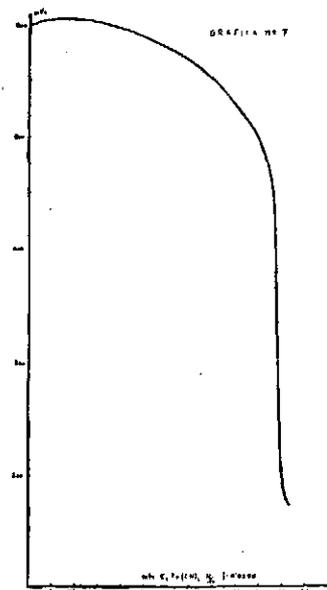
Además, muestra la gráfica n.º 9 un punto anguloso A (otras veces es un verdadero descenso de potencial), que corresponde al momento en que se intensifica la oxi-adsorción. La menor magnitud del salto obedece, como se comprende, a que no siendo expulsada la forma oxidada de la bencidina retenida por la red, la elevación del potencial tiene que ser menor.

GRAFICA N.º 7

Mls. $K_4Fe(CN)_6$ N/10	mVs.
0'00	599
1'00	601
5'00	602
7'50	594
10'00	586
12'50	577
15'00	567
16'00	550
18'00	530
20'00	500
21'00	470
21'40	430
21'60	342
21'80	300
22'00	214

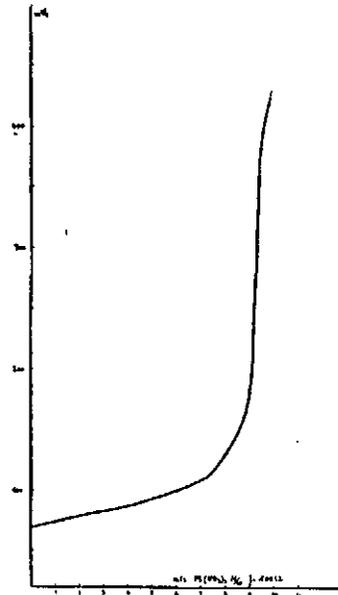
Gráfica núm. 7

20 mls  $Pb(NO_3)_2$  N/10  $f = 1'0012$   
 3 gotas  $K_3Fe(CN)_6$  1%  
 5 gotas de bencidina 1%



GRAFICA N.º 8

Mls. $Pb(NO_3)_2$ N/10	mVs.
0'00	69
2'00	79
5'00	92
7'00	108
8'00	130
8'50	148
9'00	184
9'10	200
9'20	226
9'30	310
9'50	390

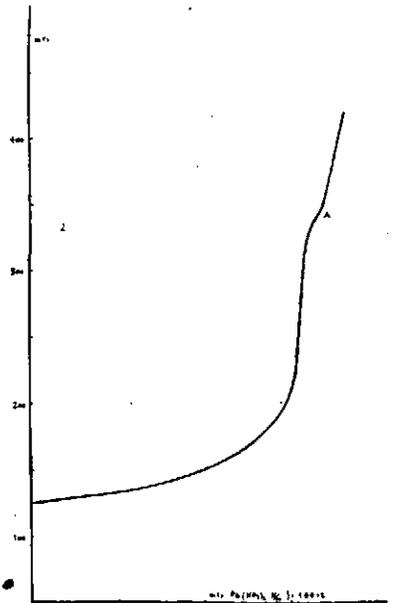


Gráfica núm. 8

10 mls  $K_3Fe(CN)_6$  N/10  $f=0'9270$   
 1 gota  $K_3Fe(CN)_6$  1%.

GRAFICA N.º 9

Mls. $Pb(NO_3)_2$ N/10	mVs.
0'00	125
1'00	134
2'00	150
2'50	166
3'00	206
3'10	222
3'20	285
3'50	343
3'60	395
3'80	420



Gráfica núm. 9

20 mls  $Pb(NO_3)_2$  N/10  $f=1'0012$   
 25 mls  $K_3Fe(CN)_6$  N/10  $f=0'9270$   
 3 gotas  $K_3Fe(CN)_6$  1%.



## VALORACIONES DIRECTAS

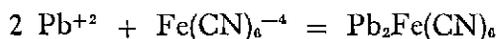
## PARTE EXPERIMENTAL

(A) *Reactivos utilizados*

*Disolución de nitrato de plomo.*—A partir del producto sólido se preparó una disolución aproximadamente N/10, por dilución de la cual se obtuvo la N/100. La disolución N/10 utilizada contenía 10,4867 grs de Pb por litro, según contraste gravimétrico, lo que corresponde a un factor igual a 1,0012.

*Disoluciones de ferrocianuro potásico.*—Se utilizó una disolución aproximadamente N/10, preparada a partir del trihidrato. Por dilución de ésta se preparó la N/100.

Se ha observado que la cantidad de disolución de ferrocianuro potásico gastada, no concuerda con el valor teórico deducido de la ecuación:



aunque entre los límites de concentración que se han utilizado, existe una proporcionalidad absoluta entre las cantidades de disolución de ferrocianuro gastadas y las de plomo a valorar. Esto nos ha permitido contrastar la disolución de ferrocianuro potásico empleada, con la disolución de sal de plomo, valorando por el mismo procedimiento y haciendo de esta forma el método independiente de toda anticipación o retraso del viraje indicador.

Realizadas varias determinaciones de plomo con esta disolución, por el método que proponemos, se gastaron 21,00 mls (valor medio), para 20,00 mls de la disolución de nitrato de plomo, indicada anteriormente. Esto nos condujo a fijar para el reactivo el siguiente contraste:

1 ml de disolución de ferrocianuro potásico equivale a 9,7099 mgrs de Pb.

*Disolución de ferricianuro potásico.*—Se disolvió 1 gramo de reactivo Merck en 100 mls de agua. La disolución se renovó cada 4 días, conservándola en frasco de color topacio.

*Disoluciones alcohólico-acéticas de las bases o-tolidina y bencidina.*—Se disolvieron las aminas citadas en alcohol de 95° en la proporción siguiente: 1 gramo de amina en una mezcla de 99 mls de alcohol y 1 ml de ácido acético glacial. Estas disoluciones deben ser recientes.

### (B) Procedimiento

La disolución de nitrato de plomo, colocada en un vaso, sin diluir en ninguno de los casos, es adicionada de la cantidad conveniente del sistema indicador ferricianuro-amina, en un orden indiferente. Para cantidades de 10-25 mls de disolución N/10 de plomo, la cantidad recomendable es de I-IV gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 % y de V-VIII gotas de disolución de la base al 1 %. Sobre ella se deja caer la disolución de ferrocianuro, lentamente y con agitación vigorosa.

*Sistema ferricianuro-o-tolidina.*—El colorante meriquinoide, originado por la acción de los  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  sobre la amina, es de color azul intenso y debido a su insolubilidad precipita en forma de copos. Al formarse el precipitado de ferrocianuro de plomo, es adsorbido por éste comunicándole color violeta. En el punto donde caen las gotas de disolución de ferrocianuro aparece una estela amarilla. Cerca del punto final, el color se debilita, cambiando el del precipitado bruscamente, de violeta a blanco, mientras que el medio queda amarillo o verde débil, según la cantidad de indicador utilizada.

Empleando este sistema indicador, se han valorado también disoluciones N/100. Las cantidades respectivas de indicador utilizadas son las siguientes: I gota de disolución de ferricianuro potásico al 1 % y I-II gotas de disolución de la amina al 1 %.

*Sistema ferricianuro-bencidina.*—Los fenómenos que tienen lugar utilizando este sistema indicador, son en todo semejantes a los expuestos con el anterior, si bien es conveniente y casi necesario, alcanzar una temperatura de 25°-30° en las proximidades del punto final, para lograr una mayor nitidez en el viraje.

## VALORACIONES INVERSAS

### PARTE EXPERIMENTAL

#### (A) Reactivos utilizados

*Disoluciones de ferrocianuro potásico.*—Se preparó una disolución N/10 por pesada aproximada de la sal  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y contrastada permanganométricamente resultó contener 5,1749 grs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  por litro. Por dilución de ésta se preparó la N/100. Conservadas en frascos de color topacio se utilizaron recientemente de su preparación.

*Disoluciones de nitrato de plomo.*—Se utilizaron las mismas disoluciones N/10 y N/100 que en las valoraciones directas.

TABLA N.º 1

1 ml de disolución de ferrocianuro potásico equivale a 9'7099 mgrs de Pb

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N/10 puesta mls	Dis. de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> N/10 gastada mls	Pb <sup>+2</sup> puesto grs	Pb <sup>+2</sup> hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro po- tásico 1 % gotas	Dis. o-toli- dina 1 % gotas					
1	1	3	5'00	5'40	0'0524	0'0524	0'0
2	2	5	10'00	10'85	0'1049	0'1053	+0'4
3	4	8	20'00	21'60	0'2098	0'2097	0'0
4	4	8	25'00	26'95	0'2620	0'2617	-0'1
			<u>N/100</u>	<u>N/100</u>	<u>grs x 10</u>	<u>grs x 10</u>	
5	1	1	5'00	5'40	0'0524	0'0524	0'0
6	1	2	10'00	10'75	0'1049	0'1044	-0'5
7	1	2	20'00	21'55	0'2098	0'2093	-0'3
8	1	2	25'00	26'90	0'2620	0'2612	-0'3

TABLA N.º 2

1 ml de disolución de ferrocianuro potásico equivale a 9'7099 mgrs de Pb

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N/10 puesta mls	Dis. de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> N/10 gastada mls	Pb+ <sup>2</sup> puesto grs	Pb+ <sup>2</sup> hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro po- tásico 1‰ gotas	Dis. benci- dina 1‰ gotas					
1	1	3	5'00	5'45	0'0524	0'0529	+0'9
2	2	5	10'00	10'95	0'1049	0'1063	+1'3
3	3	8	20'00	21'75	0'2098	0'2112	+0'6
4	4	8	25'00	26'95	0'2620	0'2617	-0'1
			N/100	N/100	grs x 10	grs x 10	
5	1	2	5'00	5'40	0'0524	0'0524	0'0
6	1	2	10'00	10'90	0'1049	0'1058	+0'8
7	1	3	20'00	21'75	0'2098	0'2112	+0'6
8	1	3	25'00	26'90	0'2620	0'2612	-0'3



Realizadas diversas determinaciones de ferrocianuro por el método propuesto, se gastaron 18,60 mls (valor medio), para 20,00 mls de la disolución N/10 indicada anteriormente. Por lo tanto, 1 ml de la disolución de nitrato de plomo equivale a 5,5591 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ .

*Disolución de ferricianuro potásico.*—Se utilizó la misma que en las valoraciones directas.

*Disoluciones alcohólico-acéticas de o-tolidina y bencidina.*—Se emplearon las mismas que en las valoraciones directas.

### (B) Procedimiento

A la disolución de ferrocianuro potásico colocada en un vaso y sin diluir en ningún caso, se la añade la cantidad adecuada de las disoluciones de ferricianuro potásico y de la amina. Al actuar la amina sobre el ferrocianuro aparece un ligero precipitado debido a la insolubilidad en agua de los ferrocianuros correspondientes. Seguidamente se procede a la valoración, añadiendo la disolución de nitrato de plomo, lentamente y agitando vigorosamente.

Para un volumen de problema que oscile entre 10 y 25 mls de disolución de ferrocianuro, se añaden II-IV gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 % y V-VIII gotas de disolución de la base al 1 %.

*Sistema ferricianuro-o-tolidina.*—El líquido inicial es amarillo débil, con el ligero precipitado blanco indicado anteriormente, apareciendo una estela azul en el punto donde cae la disolución de nitrato de plomo. El precipitado de ferrocianuro de plomo que se forma, es blanco y en el punto de equivalencia se produce un cambio brusco en el conjunto, de amarillo débil a verde-azulado, con cantidades de reactivo valorante inferiores a una gota, siendo un viraje de gran sensibilidad. El precipitado queda azul celeste y el líquido verde claro.

*Sistema ferricianuro-bencidina.*—La estela que aparece en este caso es violeta y en el punto final el precipitado queda azul claro y el líquido verde claro.

Es conveniente al utilizar este sistema, realizar las valoraciones a una temperatura de 25-30° ó bien alcanzar esta temperatura en las proximidades del punto final, con el fin de mejorar el viraje, que no es tan neto como con el sistema anterior.

TABLA N.º 3

1 ml de disolución de nitrato de plomo equivale a 5'5591 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ N/10 puesta mls	Dis. de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ N/10 gastada mls	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ puesto grs	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 % gotas	Dis. o-toli- dina 1 % gotas					
1	1	3	5'00	4'65	0'0258	0'0258	0'0
2	2	5	10'00	9'30	0'0517	0'0517	0'0
3	4	8	20'00	18'60	0'1034	0'1034	0'0
4	4	8	25'00	23'26	0'1292	0'1293	+0'1
			<u>N/100</u>	<u>N/100</u>	<u>grs x 10</u>	<u>grs x 10</u>	
5	1	1	5'00	4'55	0'0258	0'0253	-1'9
6	1	3	10'00	9'10	0'0517	0'0506	-1'7
7	2	4	20'00	18'20	0'1034	0'1012	-2'1
8	2	4	25'00	22'85	0'1292	0'1270	-1'7



TABLA N.º 4

1 ml de disolución de nitrato de plomo equivale a 5'5591 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ N/10 puesta mls	Dis. de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ N/10 gastada mls	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ puesto grs	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1% gotas	Dis. bencidina 1 % gotas					
1	1	3	5'00	4'70	0'0258	0'0261	+1'2
2	2	5	10'00	9'45	0'0517	0'0525	+1'5
3	4	8	20'00	18'85	0'1034	0'1048	+1'4
4	4	8	25'00	23'53	0'1292	0'1308	+1'2
			N/100	N:100	grs x 10	grs x 10	
5	1	2	5'00	4'60	0'0258	0'0256	-0'8
6	1	3	10'00	9'20	0'0517	0'0511	-1'1
7	2	4	20'00	18'50	0'1034	0'1028	-0'6
8	2	4	25'00	22'95	0'1292	0'1276	-1'2



## VALORACIONES POR RETROCESO

## PARTE EXPERIMENTAL

(A) *Reactivos utilizados*

*Disoluciones de nitrato de plomo.*—Fueron utilizadas las mismas que en las valoraciones directas e inversas.

*Disoluciones de ferrocianuro potásico.*—Se emplearon las mismas que en las valoraciones anteriores.

En los cálculos del exceso de ferrocianuro, se utilizaron los contrastes obtenidos en las valoraciones inversas, para obtener por diferencia la cantidad de disolución de ferrocianuro potásico gastada por la muestra original.

Al emplear el sistema indicador ferricianuro-bencidina, único que presentamos en esta modalidad de valoraciones, se ha empleado la equivalencia obtenida en las valoraciones directas y con respecto a ella están expresados los errores.

*Disolución de ferricianuro potásico.*—Se utilizó la misma que en las valoraciones anteriores.

*Disolución alcohólico-acética de bencidina.*—Se empleó la utilizada en las valoraciones directas e inversas.

(B) *Procedimiento*

Se añaden las cantidades convenientes del sistema indicador, ya indicadas en las valoraciones anteriores, a la disolución de nitrato de plomo, contenida en un vaso. A continuación, lentamente y con agitación vigorosa, se deja caer alrededor de un 20 % en exceso de la disolución de ferrocianuro potásico, exceso que se valora con disolución de nitrato de plomo, observando las mismas precauciones que anteriormente.

Los fenómenos que tienen lugar son una combinación de los que se presentan en las valoraciones directas e inversas, sin que aparezca ninguno característico.

TABLA N.º 5

1 ml de disolución de ferrocianuro potásico equivale a 9'7099 mgrs de Pb

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N/10 puesta mls	Dis. de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> N/10 en exceso mls	Dis. de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N/10 gastada mls	Dis. de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> n/10 consumida por el problema (por diferencia) mls	Pb+ <sup>1</sup> puesto grs	Pb+ <sup>2</sup> hallado grs	Error aprox. %
	Dis. ferri- cianuro po- tásico 1‰ gotas	Dis. benci- dina 1‰ gotas							
1	1	3	5'00	10'00	4'30	5'44	0'0524	0'0528	+0'8
2	2	5	10'00	15'00	3'90	10'87	0'1049	0'1055	+0'6
3	3	8	20'00	25'00	3'20	21'61	0'2098	0'2098	0'0
4	4	8	25'00	30'00	2'65	27'19	0'2620	0'2640	+0'8
			N 100	N 100	N/100	N/100	grs x 10	grs x 10	
5	1	2	5'00	10'00	4'50	5'23	0'0524	0'0508	-3'0
6	1	2	10'00	15'00	4'20	10'55	0'1049	0'1024	-2'4
7	1	3	20'00	25'00	3'70	21'08	0'2098	0'2047	-2'4
8	2	3	25'00	30'00	3'50	26'29	0'2620	0'2553	-2'5



TABLA N.º 6

10 mls de disolución de nitrato de plomo N/10  $f=1'0012$   
 Indicador: 5 gotas de disolución alcohólica-acética de o-tolidina al 1 %  
 2 gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 %

Exp. n.º	HNO <sub>3</sub> N	Dis. de acetato sódico al 40 %	Dis. de acetato sódico al 40 %	Pb <sup>++</sup> puesto	Pb <sup>++</sup> hallado	Error aproximado
	mls	mls	mls	grs	grs	%
1	—	—	10'20	0'1049	0'1049	0'0
2	0'2	—	10'25	»	0'1054	+0'5
3	0'3	—	10'15	»	0'1044	-0'5
4	0'6	—	10'20	»	0'1049	0'0
5	1'0	—	no se aprecia el viraje			
6	1'0	0'5	10'20	»	0'1049	0'0
7	2'5	0'9	10'20	»	»	0'0
8	3'0	1'2	10'20	»	»	0'0
9	3'5	1'3	10'20	»	»	0'0
10	4'0	1'5	10'40	»	0'1070	+2'0



TABLA N.º 7

10 mls de disolución de nitrato de plomo N/10  $f=1'0012$   
 Indicador: 5 gotas de disolución alcohólico-acética de bencidina al 1 %  
 2 gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 %

Exp. n.º	HNO <sub>3</sub> N mls	Dis. de acetato sódico al 40 % mls	Dis. de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> N/10 gastada mls	Pb <sup>++</sup> puesto grs	Pb <sup>++</sup> hallado grs	Error aproximado %
1	—	—	10'25	0'1049	0'1054	+0'5
2	1'0	0'3	10'25	"	"	+0'5
3	2'0	0'9	10'25	"	"	+0'5
4	2'5	1'1	10'25	"	"	+0'5
5	3'0	1'2	10'25	"	"	+0'5
6	3'5	1'5	10'26	"	0'1055	+0'6
7	4'0	1'8	10'35	"	0'1064	+1'4

TABLA N.º 8

10 mls. de disolución de ferrocianuro potásico N/10  $f=1'0164$   
 Indicador: 2 gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 %  
 5 gotas de disolución alcohólico-acética de o-tolidina al 1 %

Exp. n.º	HNO <sub>3</sub> N mls	Dis. de acetato sódico al 40 % mls	Dis. de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N/10 gastada mls	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> puesto grs	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> hallado grs	Error aproximado %
1	—	—	9'85	0'0539	0'0539	0'0
2	1'0	0'5	9'85	»	»	0'0
3	2'0	0'8	9'90	»	0'0542	+0'5
4	2'5	1'0	9'95	»	0'0544	+0'9
5	3'0	1'5	10'05	»	0'0549	+1'8
Indicador: 2 gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 % 5 gotas de disolución alcohólico-acética de bencidina al 1 %						
6	—	—	9'90	0'0539	0'0542	+0'5
7	1'0	0'5	9'90	»	»	+0'5
8	2'0	0'8	10'00	»	0'0547	+1'5
9	2'5	1'0	10'10	»	0'0552	+2'4



## RESISTENCIA A LA ACIDEZ E INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Para comprobar la resistencia a la acidez nítrica, se han realizado valoraciones añadiendo cantidades crecientes de HNO N/1, en ausencia y con acetato sódico. Cuando no se añade acetato, el color inicial del medio es amarillo oro, produciéndose el viraje en el medio, a verde claro y en el precipitado, de violeta débil a blanco, en el caso de las valoraciones directas. En presencia de acetato sódico, las valoraciones transcurren análogamente a las realizadas en medio neutro.

Las disoluciones empleadas han sido las mismas que anteriormente, excepto la de ferrocianuro potásico.

1 ml de la disolución de ferrocianuro potásico utilizada, que ha servido también para comprobar la influencia de la temperatura en estas volumetrías, equivale a 10,284 mgrs de Pb, según contraste realizado por este método y utilizando como indicador el sistema ferricianuro-o-tolidina.

Con el fin de observar la influencia de la temperatura en este tipo de volumetrías, se han realizado valoraciones a distintas temperaturas, obteniendo la tabla n.º 9 para las valoraciones directas, empleando el sistema ferricianuro-o-tolidina como indicador.

TABLA N.º 9

10 mls de disolución de nitrato de plomo N/10  $f=1'0012$   
 Indicador: 2 gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 %.  
 5 gotas de disolución alcohólico-acética de o-tolidina al 1 %

Exp. n.º	t.ª ° C	Dis. de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> N/10 gastada mls	Pb <sup>+2</sup> puesto grs	Pb <sup>+2</sup> hallado grs	Error aproximado %
1	12	10'20	0'1049	0'1049	0'0
2	29	10'15	»	0'1044	-0'5
3	34	10'10	»	0'1037	-1'1

En la tabla anterior se puede apreciar, como a medida que aumenta la temperatura, se gasta menos disolución de ferrocianuro para el mismo volumen de disolución de nitrato de plomo, utilizando el sistema indicador citado.

Empleando el sistema ferricianuro-bencidina, ya hemos indicado que es conveniente y casi necesario, alcanzar en las proximidades del punto

de equivalencia una temperatura comprendida entre 25° y 30°, con lo cual el viraje se aprecia mucho mejor que cuando se opera a temperaturas más bajas.

#### COMENTARIO A LOS RESULTADOS EXPUESTOS

En las tablas núms. 1 y 2 se exponen los valores que resultan en la determinación de  $Pb^{+2}$  con ferrocianuro potásico. Como se puede apreciar en ellas, los números conseguidos con los sistemas indicadores ferricianuro-*o*-tolidina y bencidina, son bastante concordantes para las disoluciones N/100 y los errores pequeños. En cambio, para las disoluciones N/10, empleando bencidina se obtienen valores que discrepan algo, si bien los errores también son pequeños.

Las tablas núms. 3 y 4 muestran los datos referentes a la valoración de ferrocianuro potásico con  $Pb^{+2}$ . Para las disoluciones N/10 únicamente encontramos aceptable el indicador *o*-tolidina, ya que la bencidina conduce a errores positivos superiores a la unidad. Para las disoluciones N/100 ambos sistemas indicadores ofrecen errores negativos mayores que la unidad, en la mayor parte de los casos, por lo cual no consideramos aceptables las determinaciones a este orden de dilución.

La tabla núm. 5 corresponde a la valoración de  $Pb^{+2}$  por retroceso, valoración que se efectúa añadiendo un exceso de disolución de ferrocianuro potásico a la disolución problema y determinando este exceso con disolución de nitrato de plomo. Con bencidina, para disoluciones N/10, los valores conseguidos son buenos, concordando con el contraste efectuado para las valoraciones directas e inversas, mientras que con disoluciones N/100 son rechazables por completo.

En la tabla núm. 6 ofrecemos los resultados obtenidos en las valoraciones directas, con relación a la resistencia a la acidez nítrica. Vemos que se pueden realizar las volumetrías con una concentración 0,06 N en  $HNO_3$  (experiencia n.º 4). En cambio, por adición de una disolución de acetato sódico al 40 %, en cantidad suficiente para que reaparezca el color azul inicial de la base oxidada, antes transformado en amarillo por la presencia del ácido nítrico, se ha conseguido una mayor resistencia a la acidez, ya que se pueden efectuar las valoraciones con una concentración 0,35 N en  $HNO_3$ . Los fenómenos que tienen lugar en este caso, son análogos a los descritos cuando no hay acidez libre en el medio.

La tabla núm. 7 corresponde al mismo caso anterior, pero con el sistema ferricianuro-bencidina. Por adición de disolución de acetato sódico se ha conseguido la misma resistencia a la acidez nítrica que con

o-tolidina, es decir, hasta una concentración 0,35 N en  $\text{HNO}_3$  (experiencia n.º 6).

Y finalmente, en la tabla núm. 8 aparecen los valores correspondientes a las valoraciones inversas, con ambos sistemas indicadores y en presencia de cantidades crecientes de  $\text{HNO}_3$ . Vemos que utilizando o-tolidina como indicador y por adición de disolución de acetato sódico, se puede alcanzar una concentración 0,2 N en  $\text{HNO}_3$ , sin que los valores obtenidos se aparten demasiado de los teóricos. Y con bencidina, hasta 0,1 N es la concentración permisible de  $\text{HNO}_3$  en idénticas condiciones.

En las tablas núms. 6, 7 y 8, la experiencia n.º 1 se ha realizado sin acidez alguna, para que sirva de comparación con las experiencias siguientes.

## IV

VOLUMETRIAS DE  $\text{Cd}^{+2}$  CON  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

G. HEDRICH (19) en 1919, valorando potenciométricamente sales de cadmio con ferrocianuro potásico, encuentra que el salto en el potencial no ocurre exactamente en el punto correspondiente a la formación de  $\text{K}_2\text{CdFe}(\text{CN})_6$ .

W. D. TREADWELL y D. CHERVET (5) hallan que la adición de una sal de rubidio o cesio mejora los resultados y que al usar ferrocianuro sódico, es precipitado ferrocianuro de cadmio puro, confirmando FR. MÜLLER (20) la exactitud de los resultados en este último caso.

En 1927 E. MÜLLER y W. PREE (17) recomiendan que las valoraciones potenciométricas se efectúen a 75° C.

En 1948 ABANI K. BHATTACHARYA y HARISH C. GAUR (21) utilizando métodos termométricos, potenciométricos y conductimétricos, deducen que la composición del ferrocianuro de cadmio responde a la fórmula  $\text{K}_2\text{CdFe}(\text{CN})_6$  pero es afectada por algunos factores, tales como la adsorción e hidrólisis.

Posteriormente R. BELCHER, A. J. NUTTEN y W. I. STEPHEN (22) utilizan la 3-3'-dimetilnaftidina como indicador en la valoración de cadmio con ferrocianuro potásico, haciendo notar que el precipitado formado en las condiciones recomendadas, responde a la composición  $\text{Cd}_5\text{K}_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ .

Y finalmente, los mismos investigadores citados en último lugar (23), utilizan como indicadores redox para valoraciones de cadmio con ferrocianuro potásico los ácidos naftidinsulfónico y 3-3'-dimetilnaftidinsulfónico.

## CONSIDERACIONES GENERALES

En resumen, de los datos bibliográficos más modernos se deduce que la adición a una disolución de nitrato de cadmio de otra de ferrocianuro potásico, origina un precipitado que presenta la composición  $K_2CdFe(CN)_6$  (21), mientras que cuando se usa ferrocianuro sódico en vez de la sal potásica, es precipitado ferrocianuro de cadmio de la fórmula  $Cd_2Fe(CN)_6$  (5).

Nosotros hemos operado en idénticas condiciones a las utilizadas por R. BELCHER, A. J. NUTTEN y W. I. STEPHEN (22), en presencia de sulfato amónico, aceptando que el precipitado formado responde a la composición  $Cd_2K_6[Fe(CN)_6]_4$ ; y añadiendo siempre un poco de disolución de ferricianuro potásico, hacemos intervenir el par redox ferricianuro-ferrocianuro, capaz de actuar sobre el indicador que se ha añadido.

En estas valoraciones seguimos, tanto la marcha del proceso de adsorción del indicador sobre el precipitado, como potenciométricamente, la variación redox del medio, conferida por la variación del par redox introducido.

En cuanto a la adsorción, en el curso de una valoración directa en presencia de o-tolidina, por ejemplo, el indicador, oxidado inicialmente, es adsorbido sobre el precipitado durante la misma. Puesto que en el medio existen en exceso  $Cd^{+2}$ , estos deberían ser los adsorbidos con preferencia, aunque también hay que contar con la insolubilidad de los ferrocianuros de las bases aromáticas que empleamos como indicadores. Y al igual que en las valoraciones directas en el caso del ferrocianuro de plomo, es preciso aquí también, para explicar esta adsorción, suponer un intercambio de adsorción entre los  $Cd^{+2}$  y el indicador oxidado en forma catiónica. Es decir, una vez más y ya se repite multitud de veces en la bibliografía, falla el concepto absoluto de FAJANS de expulsión de colo-

rante de una carga por los iones de la misma carga comunes a los de la red. En el punto final y con aquella base, el precipitado queda blanco y el líquido adquiere una coloración amarillo-verdosa débil.

La variación del potencial del medio, sin indicador, se expone en la gráfica n.º 10, en la que se ha hecho la valoración con ferrocianuro potásico de una disolución 0,05 M de nitrato de cadmio, en presencia de sulfato amónico.

La gráfica n.º 11 refleja el curso de la valoración en presencia de o-tolidina.

La evolución del potencial utilizando o-dianisidina, sigue una marcha que se diferencia muy poco de la expuesta en la gráfica n.º 11.

Si en lugar de emplear ferrocianuro potásico se utiliza el de sodio y se hacen las potenciometrías en presencia de sal amónica, las curvas no difieren mucho de las correspondientes potásicas anteriores.

En las gráficas anteriores podemos apreciar que existe una diferencia fundamental debida a la presencia del indicador, que motiva una estabilización o elevación del potencial; por el contrario, en ausencia de aquellas bases indicadoras, el potencial es decreciente en todos los casos.

Respecto a las valoraciones inversas, de ferrocianuro potásico con nitrato de cadmio, la oxidación no se produce hasta casi el punto final, simultáneamente con la adsorción de la forma oxidada del indicador sobre el precipitado.

La gráfica n.º 12 expresa la variación redox del medio, en ausencia de los indicadores, cuando se valora ferrocianuro potásico, en presencia de sulfato amónico, con disolución de nitrato de cadmio. Si se hubiera empleado ferrocianuro sódico en presencia de sal amónica, se habría obtenido una curva semejante. También hemos observado que en estas valoraciones inversas no hay diferencia sensible, tanto en presencia como en ausencia de indicadores, y sí únicamente un salto final algo menor cuando en el medio existen los indicadores antes citados.

Finalmente, estas valoraciones no han dado resultados satisfactorios cuando las concentraciones descendían hasta 0,005 M en cadmio.

Todas las volumetrías se han realizado a temperaturas que oscilaban entre 18° y 22°.

GRAFICA N.º 10

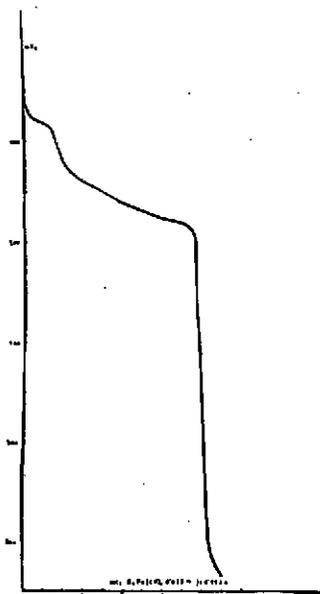
Mls. $K_4Fe(CN)_6$ 0'025 M	mVs.
0'00	639
0'30	627
0'65	623
1'00	619'5
2'00	576
3'00	558
5'00	537
7'00	523
8'00	518
8'50	508
8'60	504
8'70	494
8'80	477
9'00	354
9'50	185
10'00	165

GRAFICA N.º 11

Mls. $K_4Fe(CN)_6$ 0'025 M	mVs.
0'00	417
1'00	419
2'00	421
3'00	424
4'00	426
7'00	429'5
7'50	429
7'70	429
7'90	428
8'10	426
8'40	422
8'50	398
8'60	380'5
8'70	356
9'00	208
10'00	156

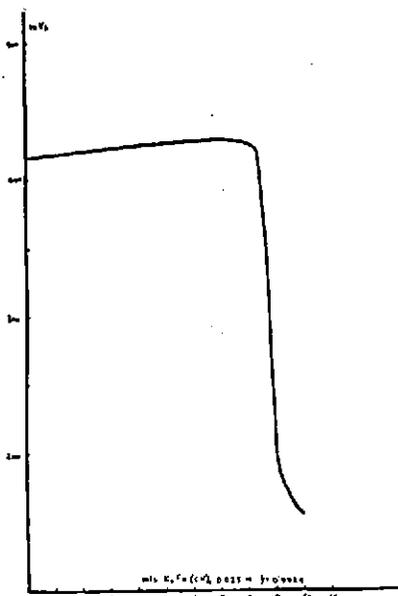
GRAFICA N.º 12

Mls. $Cd(NO_3)_2$ 0'05 M	mVs.
0'00	120
1'00	123
2'00	130
3'00	137'5
4'00	150
5'00	173
5'20	182
5'40	195'5
5'60	228
5'80	460
6'00	460'5
7'00	462



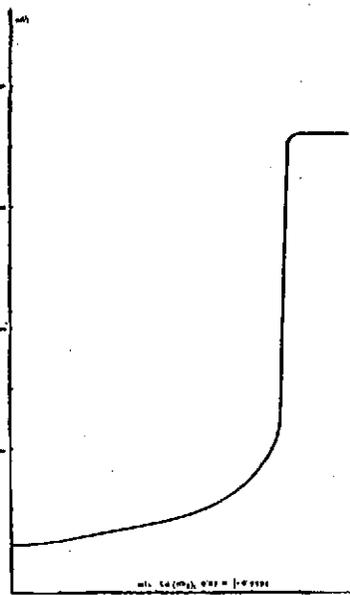
Gráfica núm. 10

5 mls.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0'05 M  $f=0'9996$   
 2'5 mls  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10 %  
 1 gota  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1 %



Gráfica núm. 11

5 mls  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0'05 M  $f=0'9996$   
 2'5 mls  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10 %  
 1 gota  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1 %  
 2 gotas o-tolidina 1 %



Gráfica núm. 12

10 mls  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  0'025 M  $f=0'9924$   
 5 mls  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10 %  
 1 gota  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1 %

## VALORACIONES DIRECTAS

## PARTE EXPERIMENTAL

(A) *Reactivos utilizados*

*Disolución de nitrato de cadmio.*—Se preparó una disolución aproximadamente 0,05 M, a partir de la cual  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Contrastada gravimétricamente resultó contener 5,6184 grs. de Cd por litro.

*Disolución de ferrocianuro potásico.*—A partir del trihidrato y por pesada aproximada, se preparó una disolución 0,025 M, que valorada con permanganato potásico tipo, resultó contener 5,2597 grs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  por litro. Se conservó en frasco de color topacio.

*Disolución de ferrocianuro sódico.*—Por pesada aproximada de la sal  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  fué preparada una disolución aproximadamente 0,025 M. Valorada con permanganato potásico, contenía 5,0477 grs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  por litro, siendo conservada en frasco de color topacio.

Se ha observado que la cantidad de disolución de ferrocianuro gastada difiere algo del valor teórico deducido de la equivalencia  $5 \text{ Cd} \longleftrightarrow 4 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , pero entre los límites de concentración que se han utilizado, existe una proporcionalidad absoluta entre las cantidades de disolución de sal de cadmio empleadas y las gastadas de disolución de ferrocianuro. Ello nos ha permitido contrastar las disoluciones de ferrocianuro con las de nitrato de cadmio, valorando mediante idéntico procedimiento al utilizado, con lo cual se hace el método independiente de esa ligera discrepancia observada.

Los contrastes obtenidos son los siguientes:

1 ml de disolución de ferrocianuro potásico equivale a 3,276 mgrs de cadmio, y

1 ml de disolución de ferrocianuro sódico equivale a 3,144 mgrs de cadmio.

*Disolución de ferricianuro potásico.*—Se disolvió 1 gr de reactivo Merck en 100 mls de agua, renovando cada 4 días esta disolución, que se conservó en frasco de color topacio.

*Disoluciones alcohólico-acéticas de o-tolidina y o-dianisidina.*—Se disolvieron las bases citadas en alcohol de 95° en la proporción siguiente: 1 gr de la base en una mezcla de 99 mls de alcohol y 1 ml de ácido acético glacial. Conservadas en frascos de color topacio se emplearon transcurrido poco tiempo desde su preparación.

### (B) Procedimiento.

Se añade a la disolución de nitrato de cadmio, colocada en un vaso y sin diluir en ningún caso, un volumen de disolución de sulfato amónico al 10 % que sea la mitad del de la sal de cadmio y la cantidad adecuada del sistema indicador. Empleando cantidades de 10-15 mls de disolución 0,05 M de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , la cantidad conveniente es de I-IV gotas de disolución de ferricianuro al 1 % y de III-VIII gotas de la disolución de la base al 1 %. Después de estas adiciones, se deja caer la disolución de ferrocianuro, lentamente y agitando vigorosamente.

*Sistema ferricianuro-o-tolidina.*—Al añadir el ferricianuro a la disolución problema, se produce un ligero precipitado de ferricianuro de cadmio. Con la base se obtiene una coloración verde en el líquido, debida a la formación del colorante merquinoide, por la acción de los  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  sobre la amina. Al formarse el precipitado de ferrocianuro de cadmio, adquiere color azul gris, mientras que el líquido es verde oscuro; posteriormente el precipitado pasa a violeta y morado, conservando el líquido la misma coloración inicial. En el punto final, el viraje es al amarillo, produciéndose el cambio bruscamente, con cantidades del reactivo valorante inferiores a una gota y siendo un viraje de gran sensibilidad. En este punto el precipitado es blanco y el líquido verde-amarillento débil.

En valoraciones efectuadas sin la adición de sulfato amónico, el color inicial es azul intenso, intensificándose en las proximidades del punto final, pasando a morado y luego a violeta, siendo el viraje de violeta débil a amarillo claro. Además, el viraje no se produce con el mismo gasto que en el caso anterior, sino que se presenta retrasado en un 1 % aproximadamente.

Sustituyendo el ferrocianuro potásico por el sódico, los fenómenos que tienen lugar son idénticos a los descritos en el caso del ferrocianuro potásico. Sin adición de sulfato amónico, se gasta casi la cantidad necesaria para la formación del ferrocianuro simple y los hechos que se ofrecen en cuanto a la evolución de color, son los mismos que se han descrito anteriormente cuando se utilizaba ferrocianuro potásico sin la adición de sulfato amónico.

*Sistema ferricianuro-o-dianisidina.*—La disolución problema adquiere color rojo con el sistema indicador, apareciendo un ligero precipitado de ferricianuro de cadmio. Al añadir la disolución de ferrocianuro potásico, el precipitado formado es rosa-violáceo, mientras que el líquido continúa rojo; posteriormente, el conjunto pasa a rosa carne y en el punto final, vira a verde claro el líquido mientras que el precipitado aparece blanco.

Realizadas estas valoraciones sin sulfato amónico, el líquido inicial es verde oscuro, virando a rosa en el punto final, pero este cambio no es tan brusco y no coincide con el obtenido anteriormente.

Empleando ferrocianuro sódico, los fenómenos son los mismos que se indican al utilizar ferrocianuro potásico, y lo mismo que antes, es preciso esperar en el punto final, porque reaparece el color rosa, siendo necesario añadir más reactivo hasta persistencia de la tonalidad verdosa. Sin la adición de sulfato amónico, se presentan los mismos hechos que cuando se emplea ferrocianuro potásico sin sulfato amónico, no existiendo un viraje claro, sino que gradualmente se produce el cambio de verde a rosa.

TABLA N.º 1

1 ml de disolución de ferrocianuro potásico equivale a 3'276 mgrs de Cd

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 10 %	$\text{HNO}_3$ N	Dis. de acetato sódico 40 %	Dis. de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 M puesta	Dis. de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0'05 M gastada	$\text{Cd}^{+2}$ puesto	$\text{Cd}^{+2}$ hallado	Error aproximado
	Dis. ferri-cianuro potásico 1 %	Dis. o-to-lidina 1 %								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	8'60	0'0281	0'0282	+0'4
2	1	3	5'0	—	—	10'00	17'15	0'0562	0'0562	0'0
3	2	6	10'0	—	—	20'00	34'25	0'1124	0'1122	-0'2
4	3	8	12'5	—	—	25'00	42'90	0'1405	0'1405	0'0
5	1	2	2'5	0'2	—	5'00	8'55	0'0281	0'0280	-0'4
6	1	2	2'5	0'3	0'10	5'00	8'60	0'0281	0'0282	+0'4
7	1	2	2'5	0'5	0'25	5'00	8'65	0'0281	0'0283	+0'7



TABLA N.º 2

1 ml de disolución de ferrocianuro potásico equivale a 3'276 mgrs de Cd

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10 % mls	HNO <sub>3</sub> N/1 mls	Dis. de acetato sódico 40 % mls	Dis. de Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0'05 M puesta mls	Dis. de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 0'025 M puesta mls	Cd+ <sup>2</sup> puesto grs	Cd+ <sup>2</sup> hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 % gotas	Dis o-dia- nisidina 1 % gotas								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	8'60	0'0281	0'0282	+ 0'4
2	1	3	5'0	—	—	10'00	17'15	0'0562	0'0562	0'0
3	2	6	10'0	—	—	20'00	34'28	0'1124	0'1123	- 0'1
4	3	8	12'5	—	—	25'00	42'90	0'1405	0'1405	0'0
5	1	2	2'5	0'2	—	5'00	8'55	0'0281	0'0280	- 0'4
6	1	2	2'5	0'3	0'10	5'00	8'63	0'0281	0'0283	+ 0'7
7	1	2	2'5	0'5	0'25	5'00	8'70	0'0281	0'0285	+ 1'4

TABLA N.º 3

1 ml de disolución de ferrocianuro sódico equivale a 3'144 mgrs de Cd

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10 <sup>0/0</sup>	HNO <sub>3</sub> N/1	Dis. de acetato sódico 40 <sup>0/0</sup>	Dis. de Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0'05 M puesta	Dis. de Na <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 0'025 M gastada	Cd+ <sup>2</sup> puesto	Cd+ <sup>2</sup> hallado	Error aproximado
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 <sup>0/0</sup> gotas	Dis. o-to- lidina 1 <sup>0/0</sup> gotas								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	8'95	0'0281	0'0281	0'0
2	1	3	5'0	—	—	10'00	17'87	0'0562	0'0562	0'0
3	2	6	10'0	—	—	20'00	35'75	0'1124	0'1124	0'0
4	3	8	12'5	—	—	25'00	44'70	0'1405	0'1405	0'0
5	1	2	2'5	0'2	—	5'00	8'70	0'0281	0'0274	- 2'5
6	1	2	2'5	0'3	0'10	5'00	8'96	0'0281	0'0282	+ 0'4
7	1	2	2'5	0'5	0'25	5'00	9'05	0'0281	0'0285	+ 1'4
8	1	2	2'5	1'0	0'50	5'00	9'15	0'0281	0'0288	+ 2'5

TABLA N.º 4

1 ml de disolución de ferrocianuro sódico equivale a 3'144 mgrs de Cd

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10 % mls	HNO <sub>3</sub> N/1 mls	Dis. de acetato sódico 40 % mls	Dis. de Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0'05 M puesta mls	Dis. de Na <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 0'025 M gastada mls	Cd <sup>2+</sup> puesto grs	Cd <sup>2+</sup> hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 % gotas	Dis. o-diani- sidina 1 % gotas								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	8'95	0'0281	0'0281	0'0
2	1	3	5'0	—	—	10'00	17'90	0'0562	0'0563	+0'2
3	2	6	10'0	—	—	20'00	35'75	0'1124	0'1124	0'0
4	3	8	12'5	—	—	25'00	44'73	0'1405	0'1406	+0'1
5	1	2	2'5	0'1	—	5'00	8'95	0'0281	0'0281	0'0
6	1	2	2'5	0'3	—	5'00	8'85	0'0281	0'0278	-1'1
7	1	2	2'5	0'5	0'25	5'00	8'95	0'0281	0'0281	0'0
8	1	2	2'5	1'0	0'50	5'00	9'00	0'0281	0'0283	+0'7

## VALORACIONES INVERSAS

## PARTE EXPERIMENTAL

(A) *Reactivos utilizados*

*Disoluciones de ferrocianuro potásico y sódico.*—Se emplearon las mismas que en las valoraciones directas.

*Disolución de nitrato de cadmio.*—Se utilizó la usada en las valoraciones directas. A partir de los contrastes obtenidos en éstas, se calculó el correspondiente a este procedimiento de valoración, resultando ser:

1 ml de disolución de nitrato de cadmio equivale a 9,0206 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ .

*Disolución de ferricianuro potásico.*—La misma que en las valoraciones por vía directa.

*Disoluciones alcohólico-acéticas de las bases o-tolidina y o-dianisidina.*—Se emplearon las mismas que en las valoraciones directas.

(B) *Procedimiento*

Se coloca en un vaso la disolución de ferrocianuro potásico o sódico, que no se diluye en ningún caso, añadiendo disolución de sulfato amónico al 10 %, en cantidad igual a la mitad del volumen inicial y la cantidad conveniente del sistema indicador, que para 10-15 mls de disolución 0,025 M de ferrocianuro, es de III-VIII gotas de disolución de la base al 1 % y de I-III gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 %.

*Sistema ferricianuro-o-tolidina.—Ferrocianuro potásico.*—(a).—El líquido inicial es amarillo-verdoso débil, no apareciendo en presencia de sulfato amónico precipitado de ferrocianuro de tolidina. Esta coloración inicial continúa durante toda la valoración. Al caer la disolución de nitrato de cadmio, el precipitado formado es blanco, apreciándose una estela verde oscura en el punto donde caen las gotas del reactivo valorante. El

viraje es a verde claro, que inmediatamente, por agitación pasa a violeta-morado, quedando el líquido verde claro y el precipitado morado.

(b) Realizando estas valoraciones sin sulfato amónico, la estela es de color azul y el viraje a violeta azulado. Filtrando el conjunto, el líquido aparece incoloro y el precipitado morado. Estas disoluciones permanecen en estado coloidal durante bastante tiempo, mientras que en las que llevan sulfato amónico el precipitado se deposita enseguida. En ambos casos se gasta la misma cantidad de reactivo.

*Ferrocianuro sódico.*—(c)—Con sulfato amónico, tienen lugar los mismos fenómenos que se han descrito para el ferrocianuro potásico, con la diferencia de que la estela es violeta.

(d)—Sin sulfato amónico tienen lugar fenómenos idénticos a los descritos en el apartado (b), si bien se consume alrededor del 10 % más de reactivo que en el caso anterior.

*Sistema ferricianuro-o-dianisidina.*—*Ferrocianuro potásico.*—(a').—El líquido inicial es amarillo-verdoso débil, continuando igual al precipitar el ferrocianuro de cadmio, en estado coloidal. Hay estela rosa en el punto donde cae la disolución de nitrato de cadmio; el viraje es a rosa, produciéndose con cantidades inferiores a una gota del reactivo valorante. El líquido final es rojo y el precipitado violeta.

(b').—Sin sulfato amónico, la valoración comienza de modo semejante, aunque ahora la estela es verde oscura. El viraje es a verde azulado produciéndose con cantidades inferiores a una gota de disolución de nitrato de cadmio. Filtrando el líquido aparece incoloro y el precipitado verde azulado. En este caso se gasta la misma cantidad de reactivo que en el caso (a').

*Ferrocianuro sódico.*—(c').—Aparece estela roja en el líquido, que al igual que en los casos anteriores es verde-amarillento débil. El viraje es a violeta rosado, obteniéndose con menos de una gota del reactivo valorante. El líquido final es rojo y el precipitado violeta.

(d').—Sin la adición de sulfato amónico tienen lugar los mismos fenómenos que en el apartado (b'), gastándose alrededor de 10% más de reactivo que cuando la disolución lleva sulfato amónico.

TABLA N.º 5

1 ml de disolución de nitrato de cadmio equivale a 9'0206 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 10 %	$\text{HNO}_3$ N/1	Dis. de acetato sódico 40 %	Dis de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0'025 M puesta	Dis. de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0'05 M gastada	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ puesto	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ hallado	Error aproximado
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 % gotas	Dis. o-to- lidina 1 % gotas								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	2'90	0'0263	0'0262	-0'4
2	1	3	5'0	—	—	10'00	5'83	0'0526	0'0526	0'0
3	2	6	10'0	—	—	20'00	11'65	0'1052	0'1051	-0'1
4	3	8	12'5	—	—	25'00	14'58	0'1315	0'1315	0'0
5	1	3	5'0	0'1	—	10'00	5'86	0'0526	0'0528	+0'4
6	1	3	5'0	0'2	—	10'00	5'90	0'0526	0'0532	+1'1
7	1	3	5'0	0'3	0'15	10'00	5'75	0'0526	0'0519	-1'3
8	1	3	5'0	0'5	0'25	10'00	5'75	0'0526	0'0519	-1'3
9	1	3	5'0	1'0	0'50	10'00	5'73	0'0526	0'0516	-1'9



TABLA N.º 6

1 ml de disolución de nitrato de cadmio equivale a 9'0206 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 10 ‰ mls	$\text{HNO}_3$ N/1 mls	Dis. de acetato sódico 40 ‰ mls	Dis. de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0'025 M puesta mls	Dis. de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0'05 M gastada mls	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ puesto grs	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ hallado grs	Error aproximado ‰
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 ‰ gotas	Dis. o-dia- nisidina 1 ‰ gotas								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	2'93	0'0263	0'0264	+0'4
2	1	3	5'0	—	—	10'00	5'83	0'0526	0'0526	0'0
3	2	6	10'0	—	—	20'00	11'65	0'1052	0'1051	-0'1
4	3	8	12'5	—	—	25'00	14'60	0'1315	0'1317	+0'1
5	1	3	5'0	0'2	—	10'00	5'85	0'0526	0'0528	+0'4
6	1	3	5'0	0'5	—	10'00	5'88	0'0526	0'0530	+0'8
7	1	3	5'0	1'0	—	10'00	6'00	0'0526	0'0541	+2'9
8	1	3	5'0	1'0	0'50	10'00	5'80	0'0526	0'0523	-0'6
9	1	3	5'0	1'5	0'75	10'00	5'80	0'0526	0'0523	-0'6
10	1	3	5'0	2'0	1'00	10'00	5'75	0'0526	0'0519	-1'3



TABLA N.º 7

1 ml de disolución de nitrato de cadmio equivale a 9'0206 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 10%	$\text{HNO}_3$ N,1 mls	Dis. de acetato sódico 40 % mls	Dis. de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0'025 M puesta mls	Dis. de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0'05 M gastada mls	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ puesto grs	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 % gotas	Dis. o-to- lidina 1 % gotas								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	2'78	0'0253	0'0251	- 0'8
2	1	3	5'0	—	—	10'00	5'60	0'0505	0'0505	0'0
3	2	6	10'0	—	—	20'00	11'18	0'1010	0'1010	0'0
4	3	8	12'5	—	—	25'00	13'98	0'1263	0'1262	- 0'1
5	1	3	5'0	0'2	—	10'00	5'70	0'0505	0'0514	+ 1'8
6	1	3	5'0	1'0	—	10'00	5'76	0'0505	0'0528	+ 3'0
7	1	3	5'0	1'0	1'0	10'00	5'55	0'0505	0'0501	- 0'8
8	1	3	5'0	2'0	1'0	10'00	5'47	0'0505	0'0494	- 2'2

TABLA N.º 8

1 ml de disolución de nitrato de cadmio equivale a 9'0206 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 

Exp. n.º	INDICADOR		Dis. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 10 % mls	$\text{HNO}_3$ N.1 mls	Dis. de acetato sódico 40 % mls	Dis. de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0'025 M puesta mls	Dis de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0'05 M gastada mls	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ puesto grs	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1% gotas	Dis. o-dia- nisidina 1% gotas								
1	1	2	2'5	—	—	5'00	2'80	0'0253	0'0253	0'0
2	1	3	5'0	—	—	10'00	5'58	0'0505	0'0504	-0'2
3	2	6	10'0	—	—	20'00	11'15	0'1010	0'1007	-0'3
4	3	8	12'5	—	—	25'00	13'95	0'1263	0'1259	-0'3
5	1	3	5'0	0'1	—	10'00	5'55	0'0505	0'0501	-0'8
6	1	3	5'0	0'3	—	10'00	5'60	0'0505	0'0505	0'0
7	1	3	5'0	1'0	0'5	10'00	5'52	0'0505	0'0498	-1'4
8	1	3	5'0	2'0	1'0	10'00	5'50	0'0505	0'0496	-1'8

## COMENTARIO DE LOS RESULTADOS EXPUESTOS

Las tablas núms. 1 y 2 muestran los datos referentes a la determinación de  $\text{Cd}^{+2}$  con ferrocianuro potásico. En este caso los números conseguidos con los sistemas ferricianuro-o-tolidina y o-dianisidina son perfectamente concordantes para disoluciones 0,05 M. Las disoluciones no deben ser ácidas, porque como se indica en las experiencias núms. 5, 6 y 7, en este caso se obtienen valores bajos y si se añade acetato sódico, los números obtenidos ofrecen errores por exceso.

En las tablas núms. 3 y 4 se ofrecen los resultados obtenidos cuando se sustituye el ferrocianuro potásico por el sódico. Los números conseguidos presentan una concordancia perfecta para disoluciones 0,05 M neutras, mientras que con acidez nítrica sucede lo mismo que hemos expuesto en el párrafo anterior, si bien en el caso de la o-dianisidina se tolera una acidez nítrica 0,01 N y hasta 0,07 N cuando se añade acetato sódico.

Las tablas núms. 5 y 6 corresponden a la determinación de ferrocianuro potásico con  $\text{Cd}^{+2}$ , empleando los sistemas indicadores ferricianuro potásico-o-tolidina y o-dianisidina. Para disoluciones 0,025 M los números conseguidos son concordantes y los errores muy pequeños en disoluciones neutras. Con acidez nítrica creciente, los errores por exceso tienden a aumentar (experiencias núms. 5 y 6 de la tabla núm. 5; y 5, 6 y 7 de la tabla núm. 6), mientras que cuando se añade acetato sódico, ocurre lo mismo pero los errores son por defecto.

Y finalmente, las tablas núms. 7 y 8 presentan los datos obtenidos al reemplazar el ferrocianuro potásico por el sódico. Podemos repetir en este caso lo que acabamos de exponer últimamente, aunque con la o-dianisidina se pueden realizar las valoraciones con una acidez nítrica 0,02 N, que hasta parece conveniente para obtener valores más cercanos a los teóricos.

## V

VOLUMETRIAS DE  $Zn^{+2}$  con  $Fe(CN)_6^{-4}$ 

## ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

La valoración del zinc por volumetría y utilizando el ferrocianuro potásico como líquido valorado, fué realizada primeramente por M. GALLETTI (24), operando directamente y en medio ácido.

C. FAHLBERG (25) modificó el procedimiento, empleando nitrato de uranilo como indicador externo, indicador que también fué utilizado por E. MURMANN (26).

En 1905 H. NISSESON y W. KETTEMBEIL (27) proponen el uso de molibdato alcalino como indicador.

W. H. CONE y L. C. CADY (28) introducen la difenilamina y difenilbencidina como indicadores internos en esta valoración, añadiendo un poco de ferricianuro potásico, para formar el par ferricianuro-ferrocianuro.

En 1928 W. W. SCOTT (29) utiliza como indicador el sulfato ferroso.

Posteriormente I. TANANAEW y M. GEORGOBIANI (30) sugieren el rojo de metilo para la valoración de disoluciones neutras de zinc.

En 1939, EVISTAVI y BARNABISCHVILI (13) basándose en que la sal compleja es floculada por iones zinc y peptizada por iones ferrocianuro, proponen un método para la determinación de  $Zn^{+2}$ .

W. P. TYLER (31) recomienda el uso de la p-etoxicrisoidina como indicador, especialmente para valorar zinc en compuestos de caucho.

En 1943, H. H. FROST (32) utiliza la o-dianisidina como indicador en la valoración de zinc con ferrocianuro potásico. Este mismo indicador es utilizado más recientemente por A. B. CRAWFORD y E. BISHOP (3).

La difenilcarbazona ha sido propuesta como indicador por B. S. EVANS (33) para esta valoración, operando en medio alcalino para formar el compuesto  $Zn_2Fe(CN)_6$ .

En 1951 ha sido recomendada por R. BELCHER y A. J. NUTTEN (34) la naftidina como un indicador muy sensible, que también es utilizado por G. W. C. MILNER (35) para la determinación de zinc en análisis metalúrgicos.

R. BELCHER, A. J. NUTTEN y W. I. STEPHEN (36) proponen la 3-3'-dimetilnaftidina como un indicador más sensible que la naftidina.

En este mismo año, J. P. MEHLIG y A. P. GUILL utilizan la ditizona, en un medio tamponado a  $pH=4$  (37).

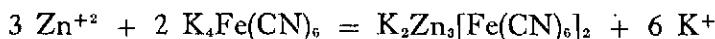
En 1952, R. BELCHER, A. J. NUTTEN y W. I. STEPHEN (22) emplean los ácidos naftidinsulfónico y 3-3'-dimetilnaftidinsulfónico como nuevos indicadores redox en la valoración de zinc con ferrocianuro potásico.

Y finalmente, YOSHIO FUJITA (38) valora zinc con ferrocianuro potásico con solución de iodo-almidón como indicador.

Además, el método ha sido estudiado potenciométricamente por I. M. KOLTHOFF (39, 40) y BRENNECKE (41).

#### CONSIDERACIONES GENERALES

Así pues, cuando una disolución de ferrocianuro potásico es valorada con otra de sulfato de zinc, el ferrocianuro doble de zinc-potasio es el compuesto que se forma en todos los casos (42):



y como siempre, cuando por adición de un poco de ferricianuro introducimos en la disolución el par ferricianuro-ferrocianuro, el color de la base indicadora oxidable presente dependerá del potencial de oxidación que determine en todo momento la relación  $[Ferricianuro]/[Ferrocianuro]$  existente, del estado de adsorción según las concentraciones de los iones libres presentes y del potencial de acidez de la superficie. Nosotros hemos utilizado en estas valoraciones los indicadores de tipo básico, o-tolidina y p-fenetidina, esta última ya empleada por L. SZEDELLEDY e I. TANAY (43) en su ensayo cualitativo para  $Zn^{+2}$ . Los resultados numéricos obtenidos operando a la inversa, es decir, valorando los  $Fe(CN)_6^{-4}$  con  $Zn^{+2}$ , son mejores que procediendo por vía directa, o sea, añadiendo ferrocianuro sobre aquel. Por eso, en el texto que sigue, hablamos a veces de valorar ferrocianuros, aunque debe sobreentenderse que las volúmenes son de zinc.

Cuando sobre una muestra de disolución de ferrocianuro en presencia de ferricianuro y o-tolidina, por ejemplo, se deja caer gota a gota otra de sulfato de zinc, el ferrocianuro de zinc-potasio que se forma, retiene preferentemente los iones  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  que están en exceso, resultando pues muy exigua la proporción de los  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  que pueden fijarse. Así, la base o-tolidina también retenida por adsorción, lo será bajo la forma reducida. El precipitado resultará blanco. Cuando la disminución de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}]$  es suficiente, lo que ocurre en la inmediata proximidad del punto de equivalencia, habrá suficientes  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  en la superficie de la red del ferrocianuro de zinc-potasio, para oxidar la base aromática. La relación  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}]$  es en todo momento superior, en la superficie de la red, al valor que en el mismo instante posee en el medio. Y como la fijación de la forma oxidada de la base, según las leyes admitidas en los procesos de adsorción, es superior a la de la forma reducida, la oxidación de la base aromática tiene lugar sobre el precipitado con anterioridad al momento en que este proceso se verifica en el medio. En una palabra, estamos en presencia de un mecanismo de oxi-adsorción.

La gráfica n.º 13 pone de manifiesto la evolución redox clásica, que tiene lugar en esta volumetría cuando se sigue potenciométricamente, sin indicador alguno.

La gráfica n.º 14 permite una comparación con el proceso similar, aunque en presencia del indicador o-tolidina. La comparación de ambas gráficas muestra una menor elevación de potencial en el punto de equivalencia en este último caso, con un salto de potencial más pequeño, lo que se debe a la retención de una gran cantidad de la o-tolidina oxidada por la superficie de la red del ferrocianuro de zinc-potasio. Así se hace bien patente por vía potenciométrica, la adsorción de la semiquinona originada. Algunas veces, en el tramo de la gráfica correspondiente al salto, aparece un punto anguloso de la forma  $\surd$ , con cima más o menos profunda, similar al de la gráfica n.º 9 en el caso del  $\text{Pb}^{+2}$ .

El color del precipitado, empleando o-tolidina, es amarillo, *no azul ni violeta*, lo que podría sorprender si se considera que los compuestos meriquinoides resultantes de la oxidación de la o-tolidina muestran corrientemente estas últimas tonalidades. La explicación del color amarillo, en lugar de los otros, se tiene (considerando que la forma oxidada de la o-tolidina se disuelve en los ácidos con color amarillo-verdoso) en la acidez sulfúrica de la disolución zíncica, obtenida por disolución del metal en el ácido. A esto obedece que el potencial de acidez de la superficie, sea tal que resulte lo suficientemente ácida para que tenga lugar un desplazamiento de color del colorante (base ya oxidada) hacia la tonalidad amarilla de su zona ácida. Por otra parte, la expulsión de protones

del colorante catiónico se hace más difícil, con lo que aumenta la competencia entre los  $Zn^{+2}$  y los tolidinio; así tiene lugar una parcial devolución del colorante al medio, al que comunica también un color amarillo. La superficie del precipitado resulta pues amarilla y el medio también presenta el mismo color.

En el caso de la p-fenetidina, con la acidez sulfúrica recomendada, el color que comunica al precipitado el compuesto resultante de la oxidación de aquella, es azul o violeta más o menos fuerte, ya que en su comportamiento ácido-base, dicha tonalidad corresponde específicamente al *potencial de acidez de la superficie en el punto de equivalencia y en las condiciones de acidez sulfúrica del medio recomendadas*. Respecto al indicador p-fenetidina, o por mejor decir, para su producto de oxidación, el ferrocianuro de zinc presenta una adsorción específica muy intensa. Por eso no es de extrañar que entre las múltiples bases aromáticas que registra la bibliografía, útiles para el reconocimiento cualitativo del zinc con este tipo de reacciones, la Comisión Internacional de Reacciones y Reactivos Nuevos, seleccionara la de SZEBELLEDY e I. TANAY con la p-fenetidina. En efecto, la gráfica n.º 15 muestra en primer término un menor salto de potencial, más pequeño aún que en el caso de la o-tolidina (gráfica n.º 14), y además, el trozo AB señala, como hemos explicado en otras ocasiones, la fuerte oxi-adsorción que tiene lugar en las proximidades del punto de equivalencia.

Aunque no sea ésta la vía recomendada, cuando se procede por vía directa, es decir, añadiendo sobre la disolución de zinc, en presencia de ácido sulfúrico, sulfato amónico y del indicador, gota a gota disolución de ferrocianuro potásico, la curva potenciométrica en su tramo final (véase la gráfica n.º 16), presenta el descenso del potencial redox que está de conformidad con lo que incluso podría calcularse de la ecuación redox correspondiente. Sin embargo, muestra el punto anguloso A, con cima bastante profunda, que no aparece cuando la potenciometría se realiza en ausencia del indicador. Este punto anguloso lo hemos visto también en el trabajo de A. B. CRAWFORD y E. BISHOP (3) que utilizaron o-dianisidina, y la explicación del mismo es la ya dada en todos los anteriores casos similares.

GRAFICA N.º 13

Mls. ZnSO <sub>4</sub> N/10	mVs.
0'00	81'5
1'00	112
2'00	149
3'00	172
4'00	188
5'00	202
6'00	214
7'00	226
8'00	239'5
9'00	256
9'50	275'5
9'70	290
9'90	324
10'00	494
10'05	597
10'20	662
10'50	692
11'00	702

GRAFICA N.º 14

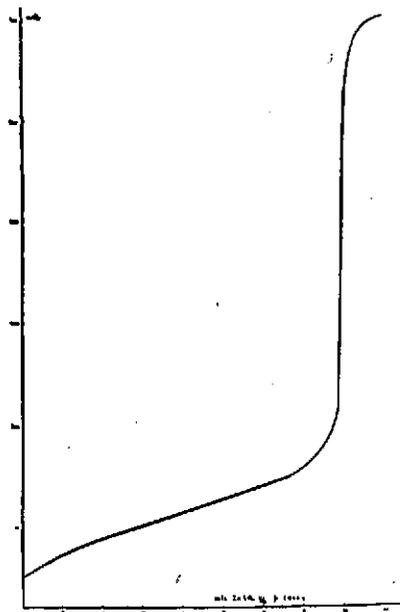
Mls. ZnSO <sub>4</sub> N/10	mVs.
0'00	74
1'00	101
2'00	140
3'00	164
4'00	181'5
5'00	195
6'00	207
7'00	218
8'00	232
9'00	253
9'50	270
9'70	283'5
9'90	327
10'05	456
10'10	486
10'30	491'5
10'50	492
11'00	494
12'00	496

GRAFICA N.º 15

Mls. ZnSO <sub>4</sub> N/10	mVs.
0'00	245
1'00	247'5
2'00	250
3'00	253
4'00	256
5'00	260
6'00	265'5
7'00	272
8'00	282
9'00	300'5
9'50	322
9'70	342
9'95	430
10'00	435
10'15	426
10'50	423'5
11'00	421'5
12'00	418

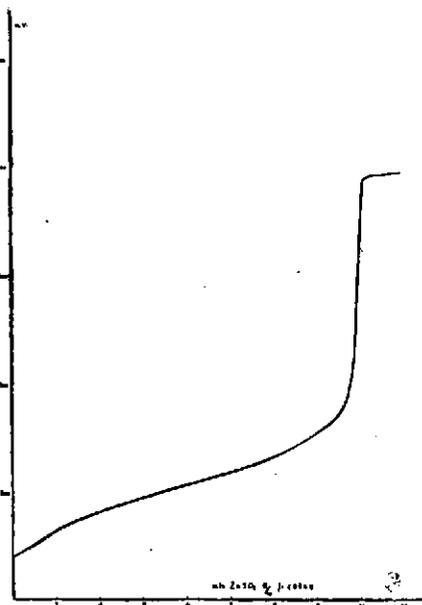
GRAFICA N.º 16

Mls. K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> N/10	mVs.
20'00	710
23'00	651
24'00	584
24'10	564
24'20	545
24'30	535
24'40	527
24'50	562
24'55	561
24'60	550
24'70	528'5
24'80	471
24'90	371
25'00	348
25'50	310
26'00	296



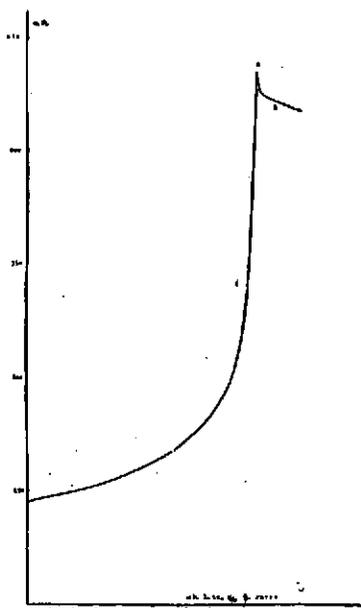
Gráfica núm. 13

10 mls  $K_3Fe(CN)_6$  N/10  $f=1'0144$   
2 gotas  $K_3Fe(CN)_6$  1 %



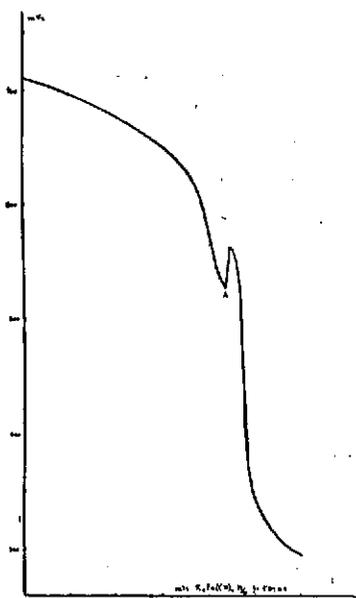
Gráfica núm. 14

10 mls  $K_3Fe(CN)_6$  N/10  $f=1'0144$   
2 gotas de  $K_3Fe(CN)_6$  1 %  
6 gotas o-tolidina 1 %



Gráfica núm. 15

1. mls  $K_3Fe(CN)_6$  N/10  $f=1'0144$   
1 ml  $H_2SO_4$  7N  
2 gotas  $K_3Fe(CN)_6$  1 %  
6 gotas p-fenetidina 1 %



Gráfica núm. 16

25 mls  $ZnSO_4$  N/10  $f=1'0144$   
10 mls  $(NH_4)_2SO_4$  10 %  
10 mls  $H_2SO_4$  2N  
5 mls  $H_2O$   
4 gotas  $K_3Fe(CN)_6$  1 %  
2 gotas o-tolidina 1 %

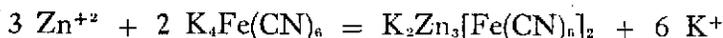
## PARTE EXPERIMENTAL

(A) *Reactivos utilizados*

*Disolución de ferrocianuro potásico.*—Se preparó una disolución aproximadamente N/10 para esta reacción, a partir del trihidrato Merck. Valorada mediante permanganato potásico tipo, resultó contener 7,1683 grs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  por litro. Se conservó en frasco de color topacio.

*Disolución de sulfato de zinc.*—Se disolvieron 3,3162 grs de zinc para análisis en un mínimo de ácido sulfúrico diluido, diluyendo hasta 1 litro. A esta disolución N/10 le corresponde un factor igual a 1,0144.

Según la ecuación teórica:



1 ml de disolución N/10 de sulfato de zinc equivale a 7,0667 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ . De acuerdo con ello, 1 ml de la disolución de sulfato de zinc, de factor 1,0144 equivale a 7,1685 mgrs de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ .

*Disolución de ferricianuro potásico.*—Se preparó disolviendo 1 gr de reactivo Merck en 100 mls de agua. Esta disolución se renovó cada 4 días, conservándose en frasco de color topacio.

*Disolución alcohólico-acética de o-tolidina.*—Se utilizó una disolución recientemente preparada disolviendo 1 gr de la amina en una mezcla de 99 mls de alcohol de 95° y 1 ml de ácido glacial.

*Disolución acuosa de clorhidrato de p-fenetidina.*—Se empleó una disolución reciente, preparada disolviendo 1 gr. del reactivo en 100 mls de agua.

(B) *Procedimiento*

A la disolución de ferrocianuro, colocada en un vaso y sin diluir, se le añade o no, según el sistema indicador utilizado, la cantidad de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7 N necesaria y el sistema indicador, en cantidad conveniente; ésta resultó ser, para muestra de 10-25 mls de disolución N/10, de II a V gotas de disolución de ferricianuro potásico al 1 % y de VI a XV gotas de disolución de la base al 1 %. La disolución de sulfato de zinc se añade lentamente mientras se agita vigorosamente.

*Sistema ferricianuro-o-tolidina.*—Al añadir la base se produce un ligero precipitado de ferrocianuro de tolidina. En el punto donde cae la disolución de sulfato de zinc aparece una estela amarilla. Es preciso realizar esta valoración muy lentamente, porque el color amarillo aparece



antes del punto final, desapareciendo por reposo. Llegado a este punto, el precipitado es amarillo oro, al igual que el líquido.

*Sistema ferricianuro-p-fenetidina.*—El líquido inicial que contendrá una acidez sulfúrica alrededor de 0,6 N, es amarillo verdoso débil, al igual que en el caso anterior y el precipitado que se forma es blanco. En el punto final, el conjunto pasa de blanco a violera-azulado débil, coloración que desaparece por reposo, aunque persiste el tiempo necesario para su observación.

#### COMENTARIO DE LOS RESULTADOS EXPUESTOS

La tabla núm. 1 corresponde a la determinación de ferrocianuro potásico con  $Zn^{+2}$ , utilizando el sistema indicador ferricianuro-o-tolidina. Con las disoluciones N/10 empleadas, se obtienen números concordantes y no es preciso realizar un contraste previo de la disolución de zinc, como ocurre en el caso de otros ferrocianuros. Los errores son muy pequeños en disoluciones neutras o con la débil acidez procedente de la preparación de la disolución de sulfato de zinc, debida al exceso de ácido utilizado. Con acidez sulfúrica creciente (experiencias 5 a 11), los errores por defecto tienden a aumentar.

Y en la tabla núm. 2 se ofrecen los resultados obtenidos en las mismas determinaciones, con el sistema ferricianuro-p-fenetidina. Como se puede apreciar en ella, para una acidez sulfúrica que oscile alrededor de 0,6 N, los números conseguidos son concordantes y los errores pequeños para disoluciones N/10, siendo el viraje más claro y preciso que con el sistema anterior. Para acidez sulfúrica creciente, los errores por defecto tienden a aumentar, análogamente a como sucede con el otro sistema indicador utilizado.

TABLA N.º 1

Exp. n.º	INDICADOR		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N/1 mls	Dis de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> puesta mls	Dis. de ZnSO <sub>4</sub> N/10 gastada mls	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> puesto grs	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> hallado grs	Error aproximado %
	Dis. ferri- cianuro potásico 1 ‰	Dis. o-to- lidina 1 ‰ gotas						
				<u>f=1'0144</u>	<u>f=1'0144</u>			
1	1	3	—	5'00	5'00	0'0358	0'0358	0'0
2	2	6	—	10'00	10'00	0'0717	0'0717	0'0
3	4	12	—	20'00	20'00	0'1434	0'1434	0'0
4	5	15	—	25'00	25'05	0'1792	0'1796	+0'2
5	2	6	0'5	10'00	9'96	0'0717	0'0714	-0'4
6	2	6	1'0	10'00	9'96	0'0717	0'0714	-0'4
7	2	6	2'0	10'00	9'96	0'0717	0'0714	-0'4
8	2	6	4'0	10'00	9'95	0'0717	0'0713	-0'6
			<u>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7 N</u>					
9	2	6	1'0	10'00	9'95	0'0717	0'0713	-0'6
10	2	6	2'0	10'00	9'90	0'0717	0'0710	-1'0
11	2	6	3'0	10'00	9'85	0'0717	0'0706	-1'5



TABLA N.º 2

Exp. n.º	INDICADOR		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7 N/1 mls	Dis de K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> puesta mls	Dis. de ZnSO <sub>4</sub> N/10 gastada mls	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> puesto grs	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> hallado grs	Error aproximado ‰
	Dis. ferri- cianuro potásico 1‰ gotas	Dis. clor- hidrato p-fe- netidina 1‰ gotas						
				F=1'0144	F=1'0144			
1	1	3	0'5	5'00	5'00	0'0358	0'0358	0'0
2	2	6	1'0	10'00	10'03	0'0717	0'0719	+0'3
3	4	12	1'0	20'00	20'05	0'1434	0'1437	+0'2
4	5	15	2'0	25'00	25'00	0'1792	0'1792	0'0
5	2	6	3'0	10'00	9'96	0'0717	0'0714	-0'4
6	2	6	5'0	10'00	9'95	0'0717	0'0713	-0'6
7	2	6	7'0	10'00	no se aprecia el viraje.			

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Se propone y justifica experimentalmente una clasificación de las volumetrías de precipitación en las que interviene el ión ferrocianuro como reactivo precipitante; ésta incluye, no sólo los hechos teóricos que hemos deducido de nuestras experiencias, sino incluso los de los trabajos de otros investigadores.

2.<sup>a</sup> Se utiliza con buenos resultados el sistema indicador ferricianuro-tetrabase en la determinación de  $\text{Ag}^+$  con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , para concentraciones N/10 y con la máxima acidez permisible de 0,5 N en  $\text{HNO}_3$ .

3.<sup>a</sup> Se consiguen realizar las valoraciones de  $\text{Pb}^{+2}$  hasta en disoluciones N/100 con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , utilizando los sistemas indicadores ferricianuro-o-tolidina y bencidina, con resultados aceptables, permitiendo hasta una concentración 0,35 N en  $\text{HNO}_3$ , en presencia de acetato sódico.

4.<sup>a</sup> Id. de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  con  $\text{Pb}^{+2}$  para disoluciones N/10, puesto que los sistemas indicadores empleados son perfectamente reversibles. Se permite hasta una concentración 0,2 N en  $\text{HNO}_3$ , en presencia de acetato sódico.

5.<sup>a</sup> Id. de  $\text{Pb}^{+2}$  con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  por el método de retroceso, con el sistema indicador ferricianuro-bencidina y para disoluciones N/10.

6.<sup>a</sup> Se valora con buenos resultados  $\text{Cd}^{+2}$  en disoluciones 0,05 M con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , empleando los sistemas indicadores ferricianuro-o-dianisidina y o-tolidina.

7.<sup>a</sup> Id., id.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  a concentraciones 0,025 M con  $\text{Cd}^{+2}$ , ya que los sistemas indicadores utilizados son también reversibles.

8.<sup>a</sup> Se consiguen realizar las valoraciones de  $\text{Zn}^{+2}$  con  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  por vía inversa, para concentraciones N/10, con los sistemas indicadores de oxi-adsorción, ferricianuro-o-tolidina y p-fenetidina, con resultados aceptables. Con este último sistema se pueden realizar las volumetrías hasta con una concentración 0,6 N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

9.<sup>a</sup> Se efectúa un estudio potenciométrico de las volumetrías ofrecidas, con el fin de esclarecer su mecanismo, estudiando también las variaciones del potencial de acidez en el caso de los ferrocianuros de plata y plomo.

10.<sup>a</sup> Se dan nuevas indicaciones que complementan los estudios modernos sobre la oxi-adsorción y que constituyen una aportación al conocimiento del mecanismo de los indicadores en fase heterogénea.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) *Volumetric Analysis*. I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER, vol. II, 2.<sup>a</sup> ed. rev., pág. 304 (1947).
- (2) I. M. KOLTHOFF y E. A. PEARSON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4, 147 (1932).
- (3) A. B. CRAWFORD y E. BISHOP, *J. of the Roy. Tech. Coll. Glasgow*, 5, 52, parte I (1950).
- (4) NIEMZ, *Thesis, Dresden* (1920).
- (5) W. D. TREADWELL y D. CHERVET, *Helv. Chim. Acta.*, 6, 555 (1923).
- (6) W. STEYER, *Z. analyt. Chem.*, 74, 108 (1928).
- (7) E. A. KOCSIS, Gy ZADOR y J. F. KALLOS, *Z. anal. Chem.*, 126, 138-47 (1943).
- (8) L. N. LAPIN, *Trudy Uzbekskogo Gosudarst. Univ. Sbornik Rabot. Khim.* 15, 150-68 (1939).
- (9) F. SIERRA y F. ROMOJARO, *Anal. Soc. Esp. Fís. y Quím.*, 49B, 127 (1953).
- (10) R. BURSTEIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 164, 219-22 (1927).
- (11) A. DEL CAMPO y F. SIERRA, *Trab. IX Cong. Int. Quím. Pura y Apl.* (1934).
- (12) I. TANANAEW y M. GEORGORIANI, *J. Chim. Zurnal. Ser. B; Zurnal priel chim.*, 9, 1725 (1937).
- (13) EVISTAVI y BARNABISCHVILL, *J. Gen. Chem. Russ.*, 9, 1880 (1939).
- (14) R. RIPAN, *Z. anal. Chem.*, 123, 251 (1942).
- (15) E. A. KOCSIS, J. F. KALLOS, Gy. ZADOR y L. MOLNAR, *Z. anal. Chem.*, 126, 452-58 (1944).
- (16) E. MÜLLER y K. GADLER, *Z. anal. Chem.*, 62, 29 (1923).
- (17) E. MÜLLER y W. PREE, *Z. anal. Chem.*, 72, 200 (1927).
- (18) F. FENWICK, *Dissertation, Ann. Arbor, Mich.* 80 (1923).
- (19) G. HEDRICH, *Studien zur elektrometrischen Titrationen von Zink, u. s. w., Dissertation, Dresden* (1919).
- (20) FR. MÜLLER, *Z. anorg. Chem.*, 128, 126 (1923).
- (21) ABANI K. BHATTACHARYA y HARISH C. GAUR, *J. Indian Chem. Soc.*, 25, 185-94, 220-6 (1948).
- (22) R. BELCHER, A. J. NUTTEN y W. I. STEPHEN, *J. Chem. Soc.*, 3444-7 (1951).
- (23) R. BELCHER, A. J. NUTTEN y W. I. STEPHEN, *J. Chem. Soc.*, 1269-74 (1952).
- (24) M. GALLETI, *Bull. soc. Chim.*, II, 2, 83 (1864).
- (25) C. FARLBERG, *Z. anal. Chem.*, 13, 379 (1874).
- (26) E. MURMANN, *Z. anal. Chem.*, 45, 174 (1906).
- (27) H. NISSENSON y W. KETTEMBEIL, *Chem. Ztg.*, 29, 951 (1905).
- (28) W. H. CONE y L. C. CADY, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 356 (1927).
- (29) W. W. SCOTT, *Chemical Methods for Analysis of Metallurgical Products*, 2.<sup>a</sup> ed., Van Nostrand. N. York, pág. 643 (1928).
- (30) I. TANANAEW y M. GEORGORIANI, *Z. anal. Chem.*, 107, 92 (1936).
- (31) W. P. TYLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 14, 114 (1942).
- (32) H. H. FROST, *Analyst.*, 68, 51 (1943).
- (33) B. S. EVANS, *Analyst.*, 71, 455-9 (1946).
- (34) R. BELCHER y A. J. NUTTEN, *J. Chem. Soc.*, 548-9 (1951).
- (35) G. W. C. MILNER, *Anal. Chim. Acta*, 6, 226-44 (1952).
- (36) R. BELCHER, A. J. NUTTEN y W. I. STEPHEN, *J. Chem. Soc.*, 1520-1 (1951).
- (37) J. P. MEHLIG y A. P. GUILL, *Anal. Chem.*, 23, 1876-7 (1951).
- (38) YOSHIO FUJITA, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, 73, 295-8 (1952).
- (39) I. M. KOLTHOFF, *Rec. trav. Chim.*, 41, 425 (1922).
- (40) I. M. KOLTHOFF, *Rec. trav. Chim.*, 43, 380 (1924).
- (41) BRENNECKE, *Z. anal. Chem.*, 86, 175 (1931).
- (42) S. SAITO, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research. (Tokyo)*, 8, 921 (1929).
- (43) L. SZEDELLEDY e I. TANAY, *Z. anal. Chem.*, 106, 342 (1936).



*El trabajo experimental ha sido realizado en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia y en la Sección de Química Analítica de Murcia del Instituto «Alonso Barba» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.*