

# Valoraciones potenciométricas de Hg (I) con ácidos poliaminopolicarboxílicos. I

POR

J. H. HIDALGO DE CISNEROS  
y C. SANCHEZ-PEDREÑO

## RESUMEN

Se presenta un procedimiento para la valoración potenciométrica de Hg(I) y de las mezclas de Hg(I) + Hg(II) con los agentes complejantes AEDT, AEGT, ADCT y ADTP. Las determinaciones de Hg(I) entre M/20 y M/500 se realizan a pH 5,5 (disolución reguladora urotropina HNO<sub>3</sub>) con el empleo de los sistemas electródicos Hg<sup>0</sup>-ECS o Pt-ECS. Para la valoración del Hg(II) de la mezcla Hg(I) + Hg(II) se procede a pH ≈ 1,5, electrodos Pt-ECS y utilizando como valorante ADTP, seguidamente se añade urotropina-HNO<sub>3</sub> de pH 5,5 y se valora el contenido en Hg(I) también con ADTP. Se aportan procedimientos para la determinación de ambos iones en mezclas en las que las concentraciones de Hg(I) y de Hg(II) son muy diferentes. Se interpretan teóricamente los procesos involucrados.

## SUMMARY

A procedure for the potentiometric determination of Hg(I) and of a mixture of Hg(II) and Hg(I) with the agents EDTA, DCTA, EGTA and DTPA are presented. The determination of Hg(I) (M/20-M/500) are reali-



zed at pH 5.5 (urotropine- $\text{HNO}_3$ ), Hg-SCE or Pt-SCE as electrodes are used. The determination of Hg(II) in the mixture is realized with the agent DTPA at pH  $\approx 1.5$  (electrodes Pt-SOE), immediately urotropine- $\text{HNO}_3$  of pH 5.5 is added and Hg(I) is determined also with DTPA. Procedures for potentiometric determinations of both ions in mixtures in which the concentrations of Hg(II) and Hg(I) may be very different are also presented. Theoric explanation about the implicate process is given.

Como es conocido, en las reacciones entre el Hg(I) y los aniones poliaminopolicarboxilados se forma mercurio elemental y el correspondiente quelón de Hg(II). Este proceso de dismutación ha sido, sin duda, la causa de que estos agentes complejantes se hayan aplicado únicamente hasta ahora para valoraciones de este metal en estado de Hg(II), como queda reflejado en la bibliografía (1-5).

Nosotros pensamos, sin embargo, que si las reacciones de dismutación fueran suficientemente rápidas y cuantitativas, en determinadas condiciones experimentales, podría ser factible la valoración de Hg(I) con los aniones poliaminopolicarboxilados, ya que en el transcurso de aquéllas y especialmente en sus puntos finales se implican variaciones de potencial, medibles por vía potenciométrica.

En este trabajo se aportan las condiciones experimentales a las que resultan factibles, con excelentes resultados numéricos, las valoraciones de Hg(I) con las sales sódicas de los ácidos poliaminopolicarboxílicos etilenodiaminotetraacético (AEDT); 1-2 diaminociclohexanotetraacético (ADCT); etilenglicol (bis-2-aminoetil éter) tetraacético y dietilenotriaminopentaacético (ADTP). Las determinaciones se realizan por vía potenciométrica con el empleo de los sistemas electródicos Hg-ECS y Pt-ECS.

Se aportan también las determinaciones con ADTP- $\text{H}_2\text{-Na}_3$  de la mezcla de Hg(I) y Hg(II) por distintos procedimientos analíticos, según la relación en que se encuentren ambos iones.

## PARTE EXPERIMENTAL

### APARATOS Y MATERIAL UTILIZADOS

Potenciómetro «Radiometer» pH Meter 26.

Electrodo laminado de platino de  $\approx 1,5 \text{ cm}^2$ .

Electrodo de «pocillo» de mercurio «Radiometer».

Electrodo de calomelanos saturado «Radiometer».

## REACTIVOS EMPLEADOS

*Disoluciones contrastadas de  $Hg_2(NO_3)_2$ , M/20, M/100 y M/500.*

La disolución M/20, preparada según (6), fue contrastada con disolución de KBr M/20 usando fenosafranina como indicador (7).

Las restantes disoluciones se preparan por diluciones convenientes y exactas de la M/20.

*Disoluciones contrastadas de  $Hg(NO_3)_2$  M/20 y M/100.*

La M/100 fue valorada con AEDT- $H_2$ - $Na_2$  utilizando naranja de xilenol como indicador (8).

*Disoluciones contrastadas de etilendiaminotetraacetato dihidrógeno disódico M/20, M/100 y M/500.* La disolución M/100 se contrasta con disolución patrón de  $Pb(NO_3)_2$  M/100 utilizando naranja de xilenol como indicador (9).

*Disoluciones contrastadas de etilenglicol (bis-2-aminoetileter) N, N, N', N' tetraacetato dihidrógeno disódico M/20, M/100 y M/500.* Se prepara la disolución M/20 según (9). La M/100 se contrasta con disolución titulada de nitrato de cinc de similar concentración usando negro de eriocromo T como indicador.

*Disoluciones contrastadas de trans-diamino 1-2 ciclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico M/20, M/100 y M/500.* Se contrasta la M/100 con disolución patrón de nitrato de plomo, usando naranja de xilenol como indicador (9).

*Disoluciones contrastadas de dietilenotriaminopentaacetato dihidrógeno trisódico M/20, M/100 y M/500.* Se prepara la sal trisódica M/20 a partir de las cantidades correspondientes del ácido ADTPH<sub>5</sub> y de NaOH.

Se contrasta la M/100 con disolución patrón de nitrato de plomo de la misma concentración, usando naranja de xilenol como indicador.

*Disolución de hexametilentetraamina (urotropina) 1M.*

Disoluciones de  $(NH_4)_2 Ce(NO_3)_6$  M/20 y M/100. Preparadas por pesada exacta del producto puro (6).

PROCEDIMIENTO PARA LAS DETERMINACIONES DE  $Hg_2^{2+}$ 

A muestras de 10-20 ml de la disolución de  $Hg_2^{2+}$  se le añaden 15 ml de disolución de urotropina 1M, para que resulte  $pH \approx 5,5$ . Se colocan a continuación los electrodos y se procede a la valoración por adición del agente complejante de concentración similar a la del  $Hg_2^{2+}$ . Las disoluciones M/500 se valoran frente a disoluciones M/100 con cualquiera de los cuatro agentes complejantes empleados.

Como electrodos indicadores se han utilizado indistintamente el de platino o el de mercurio. Como electrodo de referencia se utiliza el ECS con sistema de doble puente salino conteniendo  $\text{KNO}_3$  saturado.

A continuación se presentan los resultados numéricos obtenidos al aplicar el método estadístico a series de 10 muestras de  $\text{Hg}_2^{2+}$  para cada una de las concentraciones M/20, M/100 y M/500 (intervalo cubierto: de 20,06 a 200,6 mg de  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) frente a los cuatro agentes complejantes AEDT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ , ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ , AEGT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$  y ADTP- $\text{H}_2\text{-Na}_3$ .

El método no presenta error sistemático con ninguno de los cuatro agentes valorantes utilizados.

Los errores relativos calculados estadísticamente sobre una probabilidad del 95 % están comprendidos entre  $\pm 0,15$  y  $\pm 0,45$  para las series de  $\text{Hg}_2^{2+}$  M/20; entre  $\pm 0,10$  y  $\pm 0,40$  para las M/100 y entre  $\pm 0,27$  y  $\pm 0,50$  para las M/500.

#### DETERMINACIONES DE LA MEZCLA $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg}^{2+}$

Se prepararon mezclas de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  y de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en proporciones variables, con el fin de obtener muestras de distinta relación molar  $\text{Hg}(\text{II})/\text{Hg}(\text{I})$ .

Como valorantes se pueden utilizar ADTP- $\text{H}_2\text{-Na}_3$ , AEDT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$  y ADCT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ ; siendo especialmente aconsejable el empleo del primero.

El procedimiento es esencialmente el mismo que el descrito en la valoración de  $\text{Hg}_2^{2+}$  aislado. Aquí se ha utilizado como electrodo indicador únicamente el de platino, que ha conducido a mejores resultados por operar en medios ácidos.

Para la valoración sucesiva en la misma muestra de ambos iones se procede inicialmente en medios ácidos ( $\text{pH} \approx 1-2$ ). Si se observa la aparición de una turbidez blanca al agregar el valorante, se añade gota a gota hasta hacerla desaparecer,  $\text{HNO}_3$  0,5M. En el punto final correspondiente a la determinación de  $\text{Hg}(\text{II})$  se produce un brusco descenso del potencial. Se adiciona seguidamente disolución de urotropina 1M hasta alcanzar el  $\text{pH}$  5,5, se aguarda a que se establezca el nuevo potencial y se prosigue la adición del valorante.

Si el  $\text{pH}$  de la muestra se lleva inicialmente a  $\text{pH}$  5,5 con urotropina, se observa únicamente el punto de equivalencia que corresponde a la suma de  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ .

En la tabla I se muestran los resultados numéricos obtenidos.

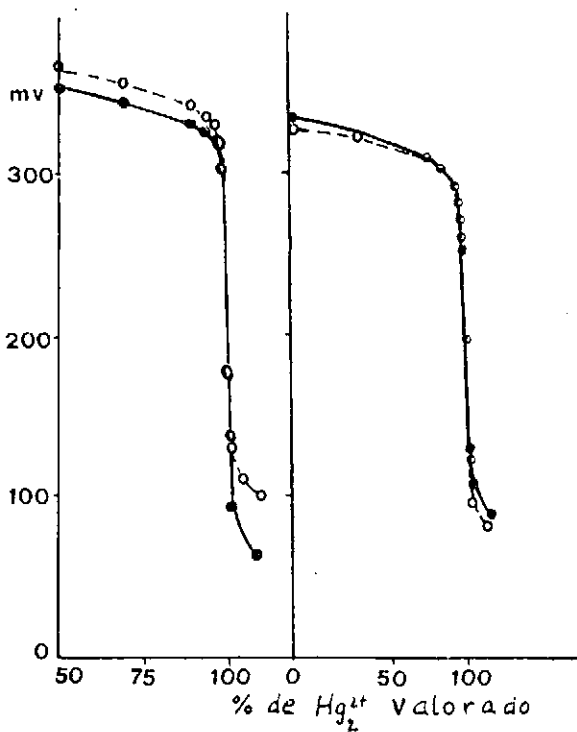


Fig.1

FIGURA 1. Determinación de Hg (I) M/20 y M/500 con AEDT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/20 (izqda.)  
 ADCT-H<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub> M/500 (dcha.)  
 Curvas 1: electrodo de Hg vs ECS  
 Curvas 2: electrodo de Pt vs ECS

## RESULTADOS Y DISCUSION

Se realizaron estudios sobre reacciones entre el  $\text{Hg}_2^{2+}$  y los cuatro agentes complejantes AEDT, ADCT, AEGT y ADTP, a pH 2 y a pH 5,5 (este último regulado con urotropina-nítrico). Los datos obtenidos demostraron que con ninguno de los cuatro agentes complejantes y en los dos medios ácidos ensayados el proceso de formación de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{ZHg}^{2-}$  era completo. A pH 2 el porcentaje de dismutación seguía la secuencia  $\text{AEDT} < \text{AEGT} < \text{ADCT} < \text{ADTP}$ .

Además, a pH 5,5 (presencia de urotropina) cuando se utiliza el agente complejante AEGT, la cantidad de  $\text{Hg}^0$  que se origina es muy pequeña. Se comprobó también con todos los valorantes que, después de haber adicionado un pequeño exceso de los mismos respecto de la cantidad de  $\text{Hg}_2^{2+}$  presente, no era posible identificar la presencia de  $\text{Hg(I)}$ .

Sin embargo, si se sigue el curso de la valoración por vía potenciométrica (electrodo indicador de Hg) de muestras de  $\text{Hg}_2^{2+}$  a pH 5,5 con cualquiera de los agentes citados, se obtienen típicas curvas de valoración que muestran un brusco descenso de potencial coincidente con un punto de equivalencia que corresponde a la relación  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{YH}_2^{2-}$  1:1.

Una explicación que satisfaga todos los hechos empíricos encontrados nos lleva a admitir que parte del  $\text{H}^{\nu 2+}$  no dismute, sino que forme un quelón con el ligando aminopolicarboxilado. Así se satisface, por una parte, la no cuantitatividad del proceso de dismutación, como ya indicamos, y, por otra, se justifica la exactitud de la valoración potenciométrica, ya que el volumen de agente valorante se consume en las complejaciones de  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  (éste procedente de la dismutación), en ambos casos a la relación 1:1.

Con el agente complejante AEGT y a pH 5,5 el pequeñísimo porcentaje de dismutación que se produce indica que la mayor parte de  $\text{Hg}_2^{2+}$  es complejado por el ligando poliaminado.

A la vista de los resultados obtenidos, se procedió a efectuar las determinaciones potenciométricas de  $\text{Hg(I)}$  con los cuatro agentes complejantes señalados.

Las potenciometrías quelométricas se han realizado con los sistemas electródicos Hg-ECS y Pt-ECS. Los procedimientos han resultado aplicables para concentraciones comprendidas entre M/20 y M/500 con gran exactitud.

La figura 1 representa valoraciones de  $\text{Hg}_2^{2+}$  a las concentraciones M/20 (curvas de la izquierda) y M/500 (derecha) verificadas a pH 5,5 (urotropina- $\text{HNO}_3$ ) con los reactivos  $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$  y  $\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$ , respectiva-

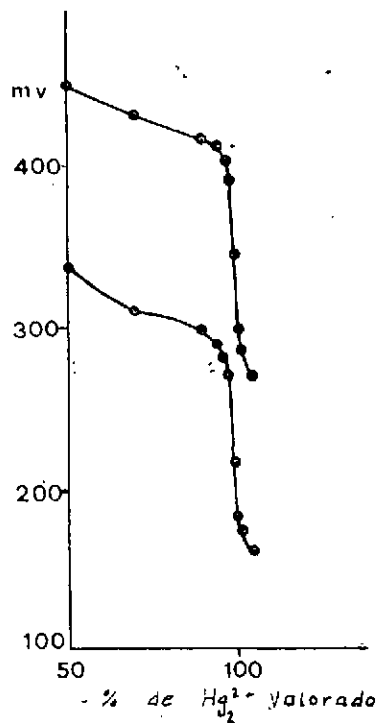


Fig. 2

FIGURA 2. Determinación de Hg (I) con ADTP- $H_2$ - $Na_2$  (electrodo de Pt vs ECS).  
 Curva 1: a pH ≈ 1,5  
 Curva 2: a pH ≈ 5,5 (urotropina- $HNO_3$ )

mente. Las curvas 1 han sido efectuadas con electrodo indicador de mercurio y las curvas 2 con electrodo de platino. Realmente, y sobre todo con las disoluciones más concentradas en  $\text{Hg}_2^{2+}$  el electrodo de platino se transforma en uno permanente de mercurio por adsorción del  $\text{Hg}^0$  originado en el proceso de dismutación.

La figura 2 corresponde a dos valoraciones con  $\text{ADTP-H}_2\text{-Na}_3$  de  $\text{Hg}_2^{2+}$  M/100 (Pt-ECS). La curva 1 está realizada a  $\text{pH} \approx 1,5$  y la 2 a  $\text{pH} 5,5$  (urotropina- $\text{HNO}_3$ ). Es de destacar que el complejante ADTP es el único de los cuatro agentes estudiados que permite la valoración en medios tan ácidos.

### MEZCLAS $\text{Hg(I)} + \text{Hg(II)}$

Hemos comprobado que cuando una mezcla de  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  se valora con alguno de los reactivos  $\text{AEDT-H}_2^{2-}$ ,  $\text{ADCT-H}_2^{2-}$ ,  $\text{AEGT-H}_2^{2-}$  o  $\text{ADTP-H}_2^{2-}$ , tiene lugar primeramente la complejación del  $\text{Hg(II)}$ . Llegado este primer punto final, se observa la aparición de mercurio elemental, es decir, se inicia el proceso más o menos parcial, según las condiciones, de dismutación.

Según lo apuntado en el párrafo anterior, con el complejante ADTP es posible la valoración potenciométrica sucesiva de ambos iones en una misma muestra. Una de estas valoraciones se ha representado en la figura 3 y corresponde a la mezcla equimolar de  $\text{Hg(I)}$  y  $\text{Hg(II)}$ , ambos M/100, verificada a  $\text{pH} \approx 1,5$  con el sistema electrodico Pt-ECS. Se observa que la pendiente correspondiente al segundo punto final no es grande, sin embargo, puede aumentarse si una vez obtenido el primer descenso de potencial y, pues, valorado el  $\text{Hg(II)}$  de la mezcla, se eleva el  $\text{pH}$  a 5,5 por medio de la adición de urotropina. De esta forma se ha procedido en las experiencias representadas en las curvas de la figura 4, que corresponden a relaciones  $\text{Hg(II)/Hg(I)}$  1:1 y 5:1 (curvas 1 y 2, respectivamente).

Cuando la relación  $\text{Hg(II)/Hg(I)}$  es grande y debido a la proximidad a que resultan los descensos de potencial correspondientes a los dos puntos finales, es recomendable efectuar las determinaciones en dos muestras. En una de ellas se valora el contenido en  $\text{Hg(II)}$  con  $\text{ADTP-H}_2^{2-}$ , operando a  $\text{pH} \approx 1,5$ , y en otra muestra se determina el contenido total en ambos iones, procediendo ahora a  $\text{pH} 5,5$  (urotropina-nítrico).

Por el contrario, para relaciones  $\text{Hg(II)/Hg(I)}$  pequeñas, inferiores a 1:5 resulta también preferible realizar las valoraciones en dos muestras, en una de ellas se determina el contenido total en ambos iones operando a  $\text{pH} 5,5$ , como se ha procedido en la experiencia representada en la figu-



ra 5 (agente complejante AEDT- $H_2$ - $Na_2$ ), y en otra muestra se procede a la valoración del Hg(I). Nosotros hemos empleado como reactivo valorante del Hg(I) una disolución de Ce(IV), con el uso de una pequeña cantidad de ácido cloroáurico como catalizador.

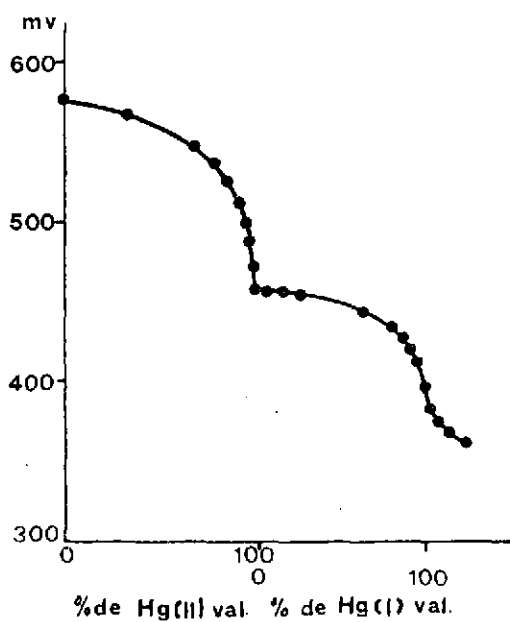


Fig. 3

FIGURA 3. Determinación a  $\text{pH} \approx 1,5$  de una mezcla de 5 ml de  $\text{Hg}^{2+}$  M/100 y 5 ml de  $\text{Hg}_2^{2+}$  M/100 con  $\text{ADTP-H}_2\text{-Na}_2$  M/100.

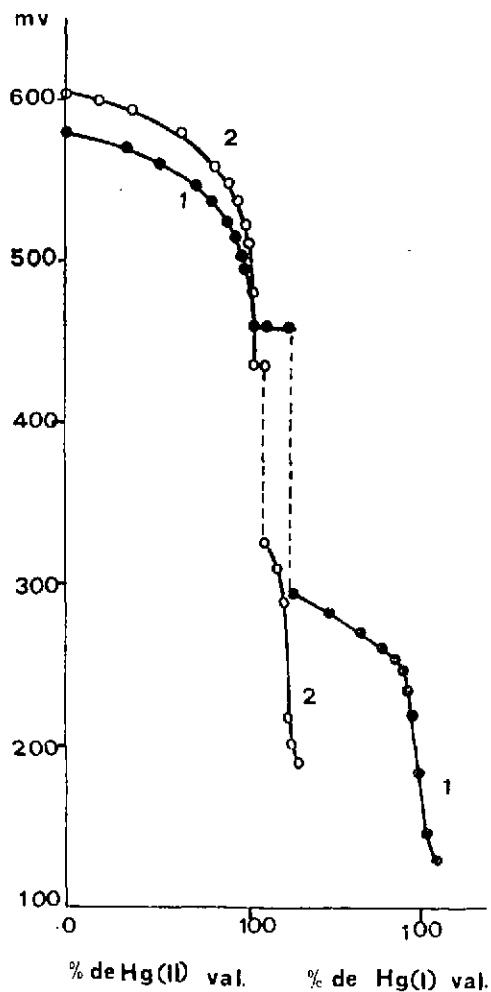


Fig. 4

FIGURA 4. Determinación de la mezcla Hg (II) + Hg (I).  
 Curva 1: 5 ml de  $Hg^{2+}$  M/100 y 5 ml de  $Hg_2^{2+}$  M/100. Valorante  $ADTP-H_2-Na_3$  M/100.  
 Curva 2: 5 ml de  $Hg^{2+}$  M/100 y 5 ml de  $Hg_2^{2+}$  M/100. Valorante  $ADTP-H_2-Na_2$  M/100.

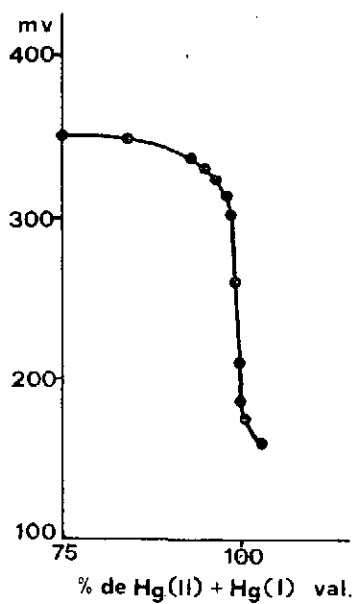


Fig. 5

FIGURA 5. Determinación del contenido total en Hg de una mezcla de 10 ml de  $\text{Hg}^{2+}$  M/100 v 10 ml de  $\text{Hg}_2^{2+}$  M/100 con AEDT-H.-Na, M/100.

TABLA I

Relación molar $Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$	Hg (II)		Hg (I)		Error relativo %	
	puesto mg	encontrado mg	puesto mg	encontrado mg	para $Hg^{2+}$	para $Hg_2^{2+}$
20/1	200,6	200,8	20,06	19,86	0,1	-1,0
10/1	100,3	100,2	20,06	20,16	-0,1	0,5
5/1	50,15	50,10	20,06	20,12	-0,1	0,3
2/1	20,06	20,10	20,06	20,10	0,2	0,2
1/1	10,03	10,05	20,06	20,00	0,2	-0,3
1/2	10,03	10,00	40,12	40,04	-0,3	-0,2
1/5	10,03	9,979	100,3	100,4	-0,6	0,1
1/10	10,03	9,872	200,6	200,8	-1,6	0,1
1/20	10,03	9,831	401,2	401,4	-2,0	0,1



## BIBLIOGRAFIA

- 1-3. SCHWARZENBACH, G.; KAMPITSCH, E.; STEINER, R., *Helv. Chim. Acta*, 28, (1945); 28, 1133 (1945); 29, 364 (1946).
4. SCHWARZENBACH, G.; ACKERMAN, H.; RUCKSTUHL, P., *Helv. Chim. Acta*, 32, 1175 (1949).
5. SCHWARZENBACH, G.; WILLI, A.; BACH, R. O., *Helv. Chim. Acta*, 10, 1303 (1947).
6. BERMEJO, F., *Quim. Anal. Gral. Cuantitativa e Instrumental*, Fac. Ciencias, Santiago de Compostela, 1974.
7. SÁNCHEZ-PEDREÑO, C., *Tesis Doctoral*, Univers. Murcia, 1956.
8. PRIBIL, R.; KOROS, E., *Acta Pharm. Hung.*, 27, 1 (1957).
9. BERMEJO, F.; PRIETO, A., *Aplicaciones Analíticas del AEDT y sim.*, Imp. Semin. Conciliar, Santiago de Compostela, 1960.