

# Empleo analítico de los mercurisulfocianuros en algunos reconocimientos y valoraciones

POR EL

DR. FERNANDO CARCELES MARTINEZ

*Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias*

## OBJETO DEL TRABAJO

En esta memoria se describe la labor que desde hace algunos años venimos realizando en el Laboratorio de Química Analítica de la Universidad de Murcia, sobre las posibilidades analíticas, tanto cualitativas como cuantitativas, que se derivan del estudio de los mercurisulfocianuros.

El objeto primordial de este trabajo, es utilizar a fines cuantitativos la precipitación, bajo la forma de mercurisulfocianuro, de los iones cadmio, cobalto, cobre y mercurio, tanto si se encuentran aislados como si están en presencia de aquellos otros iones, con los que de ordinario existen.

La ventaja principal de los mercurisulfocianuros desde el punto de vista de las gravimetrías o de las colorimetrías dependientes de aquellos, reside en el gran volumen y peso del anión  $\text{Hg}(\text{SCN})_2^-$ . Mas para un mejor conocimiento de los factores que concurren en las valoraciones antedichas, realizadas por nosotros con métodos gravimétricos y colorimétricos, hemos creído conveniente revisar todo lo concerniente al aspecto



cualitativo de aquellas precipitaciones, a excepción del caso del cobre, ampliamente estudiado ya antes en este mismo Laboratorio.

Esto nos ha permitido contribuir con algunas experiencias, desde el punto de vista analítico, en un dominio tan interesante y poco explorado como el de las mutaciones cristalinas de los distintos precipitados.

También incidentalmente y derivado de la labor antedicha, surgió un método de inhibición del  $\text{Co}^{2+}$  para la dosificación del  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de aquel, en determinados casos.

Toda esta labor se incluye en las distintas partes en que se ordena esta tesis.

# I

## SOBRE LAS MUTACIONES CRISTALINAS DEL MERCURISULFOCIANURO DE CADMIO Y AUMENTO DE LA MISCIBILIDAD DEL SISTEMA MERCURISULFOCIANURO DE CADMIO - MERCURISULFOCIANURO DE COBRE

El análisis cualitativo microquímico, tan generalizado hoy para los distintos aniones y cationes, se practica para el zinc, cadmio, cobalto, cobre y sistemas de ellos, aparte de otros métodos, por la observación microscópica del precipitado cristalino de mercurisulfocianuro metálico obtenido cuando se precipitan estos cationes con el reactivo BEHERENS (disolución acuosa de un mercurisulfocianuro alcalino).

La reacción analítica en el caso del cadmio fué introducida por BEHERENS (1), considerablemente mejorada por MONTEQUI (2) coprecipitándole con el cobre bajo la forma de cristales violetas de la especie mixta mercurisulfocianuro de cadmio-mercurisulfocianuro de cobre. Esta reacción no ha sido seleccionada por la *Comisión Internacional de Reacciones y Reactivos analíticos* y el mismo MONTEQUI tampoco la consideró de gran sensibilidad. Mas habiéndose conseguido en nuestro laboratorio, en el caso similar del sistema mercurisulfocianuro de zinc-mercurisulfocianuro de cobre (3) ampliar las posibilidades analíticas, en determinadas condiciones, consideramos podría ser de gran interés generalizarlo al sistema que nos ocupa.

En nuestro trabajo revisamos primeramente todo lo que atañe a esta reacción, estudiando la microquímica de la especie mercurisulfocianuro de cadmio por sí solo, investigando después lo concerniente al sistema cobre-cadmio.

En relación con la forma cristalina del precipitado blanco de mercurisulfocianuro de cadmio  $\text{Cd} [\text{Hg} (\text{SCN})_2]$ ; en todas las obras de micro-



química y en las láminas de los tratados de análisis en que se hace referencia a esta especie, nos presentan sus cristales en la forma que muestra la fotografía núm. 1.

Cuando se trata la disolución de una sal pura de cadmio con otra de mercurisulfocianuro alcalino, los cristales que se forman son los prismas tetragonales, hemimorfos, incoloros o más frecuentemente con un ligero tinte rosáceo, que acabamos de señalar. Sus constantes cristalográficas han sido medidas por STRAUMANIS (4) siendo

$$a = 11,4406 \pm 0,0005 \text{ \AA} ; c = 4,200 \pm 0,001 \text{ \AA} ; c/a = 16,71$$

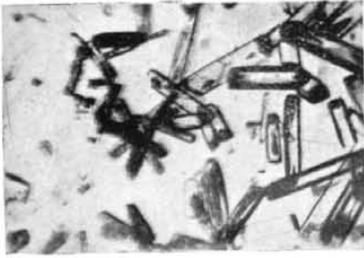
Sin embargo al variar las condiciones de precipitación, los cristales pueden presentar otras formas sin cambiar de simonía, aunque aparentando mutaciones sustanciales de sistema cristalino.

Para abreviar, nos referiremos solamente a unos cuantos ejemplos originales, realizados en condiciones experimentales de las que se derivan formas o agregaciones dendríticas para el mercurisulfocianuro de cadmio características de otros mercurisulfocianuros metálicos. La fotografía núm. 2 muestra los cristales de mercurisulfocianuro de cadmio que se obtienen, vertiendo de una vez 1 ml. de nitrato de cadmio al 10 % con 3 mls. de mercurisulfocianuro amónico al 60 %. Son esfenodros tetragonales, pero con tal apariencia de tetraedros hemimorfos del sistema cúbico, que sólo valiéndonos del microscopio polarizante podríamos identificar su verdadera forma cristalina. Como se verá después, estos pseudotetraedros son análogos, aparte del color, a los de mercurisulfocianuro de cobre que se obtienen también en ciertas condiciones.

Los cristales de mercurisulfocianuro de cadmio de la figura 3, obtenidos añadiendo sobre 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 50 %, 2 mls. de nitrato de cadmio al 10 %, son formaciones dendríticas similares a las del mercurisulfocianuro de zinc de la figura 4, conseguidos por adición de 1 ml. de mercurisulfocianuro sódico al 14 % sobre 4 mls. de nitrato de zinc al 0,5 % en presencia de un 2 % de acetato sódico.

Tampoco puede considerarse carácter diferencial, como pretenden algunos autores, la oquedad terminal que presentan los cristales clásicos de mercurisulfocianuro de cadmio y que puede verse en la fotografía número 1, ya que no es privativa de esta especie, pues la presentan igualmente las formas de mercurisulfocianuro de zinc obtenidas en las siguientes condiciones: adición de una o dos gotas de disolución de mercurisulfocianuro potásico al 14 % sobre 3 mls. de disolución de nitrato de zinc al 0,6 % que contiene 3 % de sulfocianuro potásico.





1



2



5



3



4



La fotografía núm. 5 ofrece el aspecto interesante de las formas de transición entre los prismas tetragonales característicos del mercurisulfocianuro de cadmio y las formas tetraédricas.

Ha sido obtenida, vertiendo 1 ml. de disolución de mercurisulfocianuro amónico del 14 % sobre 3 mls. de disolución de nitrato de cadmio al 5 %, en presencia de 6 gotas de disolución de acetato sódico al 10 %. Estas mismas formas pero intensamente coloreadas en amarillo han sido obtenidas efectuando la precipitación en las condiciones anteriores, pero substituyendo la disolución de acetato sódico por disolución acética de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol, de la que se agrega igual volumen que de disolución de nitrato de cadmio.

Podemos afirmar por consiguiente que las cristalizaciones obtenidas con los mercurisulfocianuros anteriores no conduce a formas ni agregados cuya observación podamos considerar como específica. Por ello las láminas clásicas utilizadas hasta el presente para identificar por comparación no pueden servirnos inequívocamente para este fin.

### Aumento de la miscibilidad del sistema mercurisulfocianuro de cadmio-mercurisulfocianuro de cobre

Respecto a la formación de cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cadmio-mercurisulfocianuro de cobre, es sabido que si a la sal de cadmio se le agregan indicios de una sal de cobre antes de la precipitación con el mercurisulfocianuro alcalino, los cristales que se forman aparecen coloreados en violeta, dependiendo la formación de la especie unicolor, de la relación de concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ , pues a partir de un cierto valor de dichas concentraciones los cristales son una mezcla de formas verdes y violetas y finalmente cuando se rebasa en un cierto límite, sólo se forman cristales verdes análogos a los de mercurisulfocianuro de cobre puro. También aquí se observa el hecho, siempre confirmado por la experiencia, de que el color de un compuesto coloreado por la presencia de una sustancia extraña, se exalta a medida que los cristales son mayores y mejor conformados.

Como ha mostrado STRAUMANIS (5): si a una disolución de sulfato de cadmio purísimo se agrega  $\text{Cu}^{2+}$  en la proporción en peso de una parte de cobre para 30.000 partes de cadmio, los cristales muestran un ligero tinte rosa, color que va subiendo de tonalidad hacia el violeta a medida que aumenta la cantidad de cobre. Estos cristales violeta son cristales mixtos de la forma



encontrándose el cobre en toda la red cristalina, sustituyendo al cadmio y observándose una contracción de la constante reticular  $a$  de valor creciente con el aumento del contenido en cobre y paralelamente a ella, también una exaltación del color violeta. Cuando la proporción de cobre se rebasa en un cierto límite, aparecen también cristales verdes que, según STRAUMANIS, a quien como hemos dicho se deben estos estudios, son



solamente de mercurisulfocianuro de cobre. Este investigador trató además de hallar el límite de miscibilidad del mercurisulfocianuro de cobre en el de cadmio y basándose en resultados analíticos, en los datos del color y de la fuerte refringencia, halló que el valor de este límite correspondía a uno de cobre por 65 de cadmio, o sea 0,278 % de cobre, referido a la suma total de cobre mas cadmio.

Cuando sobrepasaba este límite obtenía una mezcla de formas verdes con otras violetas.

En nuestras investigaciones hemos podido comprobar que los cristales verdes no son de mercurisulfocianuro de cobre puro, como pensó STRAUMANIS, sino que son también cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cobre y mercurisulfocianuro de cadmio, constituídos probablemente por una red de mercurisulfocianuro de cobre en la que existen iones  $Cd^{2+}$  intercambiados con los  $Cu^{2+}$ , pese a la diferencia de radios iónicos, que

para el cobre es de 0,85 Å y para el cadmio 1,02 Å, red deformada quizá por contracción. Debe ser así pues nosotros hemos podido transformar dichos cristales verdes en los de color violeta, con sólo recrystalizarlos después de haberlos disuelto en caliente en una mezcla de 5 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico del 40 % con 1 ml. de ácido oxálico al 10 %. En cambio la separación del mercurio del cobre y del cadmio, por el método clásico, como sulfuros, implica un arrastre del sulfuro de cadmio por el sulfuro mercúrico que puede conducir a una afirmación negativa, sobre la presencia del cadmio, cuando este se encuentra en pequeña concentración.

La causa de que los cristales mixtos constituídos por el mercurisulfocianuro de cadmio, con el mercurisulfocianuro de cobre no sean verdes, como debería ocurrir (dado el color blanco de los primeros y el verde de los segundos), radica en un proceso similar al de formación de las especies mixtas violetas que forma el mercurisulfocianuro de zinc con el mercurisulfocianuro de cobre. De este mecanismo en relación con el origen del color de la especie violeta del sulfocianuro cuproso de KRÜGER formada en presencia de iones  $I^-$ , se ha dado una comunicación recientemente a la Real Sociedad Española de Física y Química por SIERRA y MONLLOR (6).

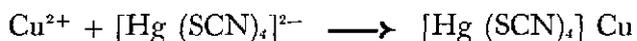
Como no podía menos de suceder, el comportamiento del cadmio similar al de zinc sugería como explicación del color violeta un mecanismo del mismo tipo que en el caso de este último ión, lo que hemos podido comprobar.

Efectivamente, el cromóforo violeta común al mercurisulfocianuro mixto de cadmio y cobre, al sulfocianuro cuproso precipitado en presencia de iones  $I^-$  o en presencia de iones  $Zn^{2+}$  (6) y al mercurisulfocianuro

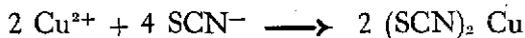


mixto de zinc y cobre, no es otro que un pertiocianato cúprico. Este compuesto es inestable en disolución, aunque perfectamente estable si es retenido por una red adsorbente, que en nuestro caso es la del mercurisulfocianuro de cadmio o la de los cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cadmio-mercurisulfocianuro de cobre.

Explicamos los hechos de la siguiente manera: El anión complejo  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  utilizado como reactivo, lleva cierta cantidad en exceso de sulfocianuro alcalino, respecto a la necesaria para formarle, lo cual es debido al modo de prepararla. Incluso en el caso en que dicho reactivo se haya preparado por redisolución del compuesto purificado por cristalización, siempre se tendrá una cierta cantidad de iones  $\text{SCN}^-$  derivados de su hidrólisis. Así cuando el ión  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  se pone en presencia de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ; además de la reacción



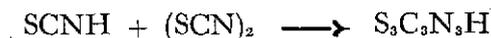
tendrá lugar la siguiente



que se descompone en parte en  $(\text{SCN})_2 \text{Cu}_2 + (\text{SCN})_2$ .

El sulfocianuro cuproso, es coprecipitado con el mercurisulfocianuro cúprico, como lo prueba el hecho de que la primera de las reacciones anteriores no dá más que una cristalización homogénea de formas verdes y nunca cristales de dos tipos. Pensamos que otra porción de sulfocianuro cúprico no descomuesto puede formar con el sulfocianógeno un pertiocianato de cobre  $\text{S}_4\text{C}_4\text{N}_4\text{Cu}$ .

Este pertiocianato cúprico, correspondería al ácido petiocianico de Ormont  $\text{S}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{H}$  que se originará probablemente según la reacción



similar a la que determina la formación del ión  $\text{I}_3^-$  por adición del yodo al anión  $\text{I}^-$ . Por consiguiente, de una manera semejante, el proceso de formación del pertiocianato de cobre podría ser el correspondiente a la reacción



especie esta última que sería de color violeta. En efecto, en las precipitaciones de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  con los mercurisulfocianuros alcalinos y aun mejor en la de las mezclas de cadmio y cobre con estos reactivos, hemos po-

dido reconocer la presencia del  $(\text{SCN})_2$ , sin más que desplazarlo con corriente de  $\text{CO}_2$  y recogiendo lo arrastrado en un tubo de ensayo con disolución de yoduro potásico, del que se pone yodo en libertad. Sin embargo, como pese a nuestros esfuerzos no hemos podido aislar el pertiocianato de cobre puro, este compuesto no debe ser estable en disolución, por lo que sólo puede tener existencia retenido por una red adsorbente a la que comunica color violeta, bien por ser este el color propio del cromóforo o por la deformación subsiguiente al proceso de adsorción. Pues bien, al igual que ocurre con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  también los iones  $\text{Cd}^{2+}$ , además de originar la porción primordial de la red adsorbente, catalizan el proceso. Así pues la precipitación conjunta de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  con el anión  $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$  dentro de los límites posibles de miscibilidad de ambos mercurisulfocianuros, engendra cristales de color violeta por una acción simultánea en la que hay activación y un proceso de adsorción.

En cuanto al límite de miscibilidad, hemos conseguido llevarle a valores mucho mayores de los dados por STRAUMANIS; para ello basta la adición de la mezcla  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  sobre el mercurisulfocianuro alcalino empleado como reactivo y no a la inversa, teniendo además este último reactivo una concentración muy superior a la empleada por Straumanis y procediendo en caliente, dejando enfriar después la disolución.

Se ha procedido además añadiendo ácido oxálico, que retardando la precipitación, facilita el aumento de miscibilidad. La técnica que hemos seguido fué la siguiente. En un tubo de ensayo se vierten 5 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 40 % y sobre él se agrega 1 ml. de disolución de ácido oxálico al 10 %. Se calienta hasta próximo a ebullición y se agregan lentamente de 5 a 6 gotas del problema constituido por la mezcla de las dos disoluciones de cobre y cadmio en proporciones distintas. El líquido toma inmediatamente una coloración que varía del amarillo verdoso al verde esmeralda, según las cantidades de cobre añadidas. Después se deja enfriar y al cabo de una hora aproximadamente se observan los cristales formados. En las tablas I y III se comparan los límites de miscibilidad del mercurisulfocianuro de cobre en el mercurisulfocianuro de cadmio alcanzado por STRAUMANIS con los conseguidos por nosotros.



TABLA I

Cu <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> (en unidades de peso)	Peso de Cu % referido a Cu + Cd	Peso de Cu % referido a merc. de Cd	Color	Núm. de clases de cristales
0 : 1	0	0	Blanco	1
1 : 30.000	0,00333	0,000685	Blanco-Rosa	1
1 : 25.000	0,004	0,000825	"	1
1 : 20.000	0,005	0,0010	"	1
1 : 10.000	0,01	0,00206	"	1
1 : 3.000	0,033	0,0068	"	1
1 : 1.000	0,1	0,0206	Violeta	1
1 : 209	0,5	0,103	"	1
1 : 100	1,0	0,200	"	1
1 : 75	1,333	0,275	"	1
1 : 65	1,538	0,317	Violeta-límite	1
1 : 33	3,03	0,625	Violetas-oscuros	2
1 : 25	4,0	0,824	Violetas-negros	2

TABLA II

Valores conseguidos por nosotros con la técnica antes descrita .

Cu <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> (en unidades de peso)	Peso de Cu % referido a Cu + Cd	Peso de Cu % referido a merc. de Cd	Color	Núm. de clases de cristales
1 : 12,24	7,55	1,684	Violeta	1
1 : 10	9,99	2,061	"	1
1 : 6,84	12,75	3,014	"	1
1 : 3,42	22,62	6,027	Macrosc. violeta. Microsc. verde-violeta	1
1 : 2	33,33	10,304	"	1
1 : 1,4	41,49	14,72	Macrosc. violeta. Microsc. verdes y maclas verde-violetas.	2
				límite

Como puede verse, el límite de miscibilidad de los mersurisulfocianuros de cadmio y cobre alcanzado por nosotros es de 41,49 % de Cu, referido a la mezcla de Cu + Cd, en lugar del 1,54 % establecido por STRAUMANIS.

Por otra parte con miras a la aplicación analítica para el reconocimiento de pequeñas cantidades de cadmio frente a mucho cobre, cuando las cantidades de este elemento sobrepasan las que corresponden al nuevo límite de miscibilidad, modificamos la técnica operatoria a fin de conseguir que el exceso de cobre quede eliminado. Entre los procedimientos ensayados fué preciso elegir aquel que no retenga por adsorción al cadmio. El que nos ha dado mejores resultados fué el de la eliminación del cobre como una mezcla de sulfocianuro cúprico y cuproso. El modo de proceder es como sigue: En un tubo de ensayo se pone la mezcla de disolución de sal cúprica y de sal de cadmio; sobre ésta se vierte disolución de sulfocianuro amónico al 15 %. Se calienta el precipitado con el líquido sin llegar a hervir y se centrifuga: el líquido que sobrenada se mezcla en caliente con disolución de mercurisulfocianuro amónico al 40 % que lleva gotas de ácido oxálico al 10 % y se deja cristalizar, lo que ocurre después de una hora aproximadamente.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla siguiente:

TABLA III

Cu <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> (en unidades de peso)	Peso de Cu % referido a Cu + Cd	Peso de Cu % referido a merc. de Cd	Color	Núm. de clases de cristales
1 : 0,71	58,47	20,93	Violetas rojo-vinosos	1
1 : 0,50	66,66	41,23	, ,	1
1 : 0,40	71,42	51,53	, ,	1
1 : 0,2	83,33	103,07	, ,	1
1 : 0,08	93,51	257,7	Maelas verde-violet. y cristales rojo-vin.	2
1 : 0,05	95,2	412,3	, , ,	límite 2
1 : 0,036	96,5	572,6	Maelas verde-violet.	1

Se logra por consiguiente reconocer el cadmio en presencia del cobre en la proporción de 3,5 % de aquel.

En resumen, se ha logrado contribuir a fijar el verdadero valor de miscibilidad del sistema mercurisulfocianuro de cadmio-mercurisulfocianuro de cobre, consiguiéndose aumentar los límites de aplicación de la indicada reacción del cadmio en presencia del cobre, aunque no pueda constituir dicha reacción un método de sensibilidad comparable a los de otras reacciones seleccionadas oficialmente.

## II

### SOBRE LA POSIBILIDAD DE DOSIFICACION GRAVIMETRICA DEL CADMIO, PRECIPITANDOLO COMO MERCURISULFOCIANURO DE CADMIO

Al igual que varios autores se han ocupado de la dosificación gravimétrica del zinc, precipitándolo como mercurisulfocianuro de zinc (7), presuponiendo la composición unívoca de la especie, también parecía lógico que un método semejante se estableciera para el cadmio, dada la gran analogía de sus mercurisulfocianuros.

Modernamente y con el fin de disminuir en lo posible, los errores sistemáticos, van introduciéndose los métodos de precipitación, utilizando aniones orgánicos o sustancias orgánicas coprecipitantes, que dan precipitados voluminosos difícilmente solubles, en los que es grande la relación en peso del resto de la molécula al cadmio precipitado: Tales son, según es sabido, los métodos de W. MÜLLER y A. SIEWERTS utilizando la beta-naftoquinolina como reactivo precipitante, el de VORNBERG precipitando el cadmio con sulfocianuro amónico y piridina, etc.

Los mercurisulfocianuros alcalinos, dan un precipitado con el cadmio, semejante por su composición al que da el zinc con iguales reactivos. La fórmula establecida para este precipitado es



fórmula plenamente admitida en la actualidad. También nosotros hemos podido confirmarla tras repetidos análisis; sin embargo, lo mismo que en el caso del zinc y a pesar de precipitar bajo forma de grandes cristales, el poder adsorbente de la especie es tal, que la composición del precipitado obtenido varía entre amplios límites, dependiendo de innumera-



bles factores, tales como, la concentración del problema, del reactivo precipitante, presencia o ausencia de sustancias extrañas, carácter de los aniones de la sal de cadmio, temperatura, pH, etc. Todo esto, unido a cierta tendencia a la sobresaturación que muestra la especie, hace que el procedimiento no sea comparable con ventaja a otros métodos consagrados ya por el uso.

En nuestras dosificaciones gravimétricas del cadmio como mercurisulfocianuro de cadmio, utilizamos siempre una disolución de nitrato de cadmio, previamente valorada como sulfato de cadmio y también electrolíticamente. Le correspondía una concentración de cadmio por cada 10 ml. de 0,2848 grs. El procedimiento seguido es el que a continuación se describe: En un vasito de precipitados se ponen 10 ml. de la solución valorada de nitrato de cadmio, a la que se agregan algunas gotas de disoluciones diluídas de la sal de cobre que más convenga, según los casos, con el fin de que se forme la especie violeta, más insoluble que el mercurisulfocianuro de cadmio puro y sobre la mezcla, se va vertiendo gota a gota, el reactivo precipitante (disolución a distintas concentraciones de mercurisulfocianuro alcalino); se procede con agitación mecánica con motor o sin él.

A continuación de la tabla IV se explican las condiciones detalladas para cada uno de los análisis realizados.

TABLA IV

Muestra	Grs. de mercurisulfocianuro de cadmio	Cadmio encontrado	Cadmio teórico	Error %
1	1,4315	0,2949	0,2848	+ 3,5
2	1,4240	0,2935	0,2848	+ 3,05
3	1,4079	0,2902	0,2848	+ 1,9
4	1,4019	0,2888	0,2848	+ 1,4
5	1,4010	0,2887	0,2848	+ 1,36
6	1,3210	0,2722	0,2848	- 4,4
7	2,1437	0,4416	0,4272	+ 3,4
8	0,7015	0,1445	0,1424	+ 1,5
9	1,4476	0,2983	0,2848	+ 4,7
10	1,4444	0,2975	0,2848	+ 4,4

El problema núm. 1, se prepara, vertiendo en vaso de precipitados 10 mls. de la disolución tipo de nitrato de cadmio, a la que se adiciona una gota de

disolución de acetato de cobre al 2,5 % y sobre la mezcla resultante se vierte gota a gota, agitando energicamente con motor, 20 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 20 %: el precipitado obtenido se deja sedimentar una hora aproximadamente, se filtra con succión a la trompa y se lava con agua, de modo que el volumen total del filtrado, incluidas las aguas de lavado, sea de 50-75 mls.; finalmente, se deseca a 100-110° hasta peso constante.

La muestra núm. 2, se prepara en las mismas condiciones que la 1, pero sin agitación mecánica a motor.

Muestra núm. 3: 10 mls. de la disolución valorada de nitrato de cadmio, con una gota de disolución de sulfato de cobre N/10 y sobre la mezcla se vierten 20 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 20 % con agitación mecánica, sin diluir, ni la muestra ni el reactivo precipitante, lavando el precipitado con agua y siendo el volumen total del líquido de 50-75 mls., incluidas las aguas de lavado.

Muestra núm. 4: 10 mls. de la disolución de nitrato de cadmio con 2 gotas de disolución de sulfato de cobre N/10; sobre la mezcla, se vierten 20 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 20 %, *pero diluido en su volumen de agua*; se procede con agitación mecánica a motor y como siempre, después de dejar sedimentar, se lava el precipitado, siendo el volumen total de 50-75 mls.

Muestra núm. 5: 10 mls. de la disolución de nitrato de cadmio a la que se adicionan 20 gotas de disolución de sulfocianuro amónico al 10 %, sin agregar sal de cobre y sobre esta mezcla se vierten, agitando con motor, 20 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 20 %.

Al igual que en las muestras anteriores y también en las que siguen, si no se advierten lo contrario, el lavado se conducirá de tal forma, que el volumen total de líquido filtrado, sea de 50-75 mls. También en todas las muestras, el precipitado se succiona a la trompa y se deseca a 100-110° hasta peso constante.

Muestra núm. 6: 10 mls. de disolución de nitrato de cadmio diluida en su volumen de agua, sin agregar sales de cobre; sobre esta disolución se vierten 20 mls. de mercurisulfocianuro amónico al 20 % también diluido en su volumen de agua; el precipitado obtenido, se deja sedimentar durante unas tres horas en el seno de la disolución, a la temperatura del laboratorio.

Muestra núm. 7: 15 mls. de la disolución de nitrato de cadmio, mezclada con 3 gotas de sulfato de cobre N/10 y sobre la mezcla resultante, se vierten 15 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 20 % con agitación mecánica.

Muestra núm. 8: 5 mls. de disolución de nitrato de cadmio; sin agregar sales de cobre y sobre ésta, se vierten 5 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 20 %.

Muestra núm. 9: 10 mls. de disolución de nitrato de cadmio, sin agregar sales de cobre y sobre la que se vierten 10 mls. de disolución de mercurisulfocianuro de bario al 25 %.

Muestra núm. 10: 10 mls. de disolución de nitrato de cadmio sin sales de cobre, sobre la que se agregan 10 mls. de mercurisulfocianuro de litio al 25 %.



El reactivo precipitante está en una concentración mayor que el propuesto por W. VOSBURGH, G. COOPER y W. J. CLAYTON (8), para el caso similar del zinc, en que la concentración del mercurisulfocianuro alcalino era 0,1 M.; y es que, para el cadmio se exige una mayor concentración del reactivo precipitante, porque enseña la experiencia que es posible vencer así la mayor tendencia a la sobresaturación del mercurisulfocianuro de cadmio.

Se utiliza un volumen total de líquido de 50-75 mls. incluidas las aguas de lavado, y no más, para no aumentar los errores debidos a la solubilidad de la especie; así, en la muestra núm. 6 (ensayo de dilución) se observa la influencia debida a una dilución excesiva; como puede verse, los errores debidos a la solubilidad, sobrepasan a los que dependen de la adsorción. Los errores son sistemáticamente por exceso, probablemente debido al poder adsorbente del precipitado y para evitarlos en lo posible, realizamos la precipitación en disoluciones de ácido sulfúrico con pH decreciente. Los resultados obtenidos son prácticamente análogos a los que antes hemos expresado; por esta causa, los hemos omitido. Del mismo modo se ha intentado también evitar, los errores debidos a la adsorción, siguiendo las indicaciones dadas por los autores del método gravimétrico del mercurisulfocianuro de zinc (9), es decir, precipitando la sal de cadmio en presencia de sulfocianuro amónico (ejemplo núm. 5), con el fin de que el ión  $\text{SCN}^-$ , de menor peso molecular, desplazara siquiera fuera parcialmente, al pesado ión  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . Los resultados expresados para la muestra núm. 5 confirman la conveniencia de realizar la precipitación en dichas condiciones.

En resumen, vistos los resultados conseguidos, no es posible comparar el método descrito de dosificación gravimétrica de cadmio, bajo la forma de mercurisulfocianuro de cadmio, con otros métodos utilizados corrientemente.

### III

## ANALISIS DEL MERCURISULFOCIANURO DE CADMIO Y SU VERIFICACION POR EL SULFOCIANURO DE LA BASE DE MILLON

Al verificar los análisis conducentes al establecimiento de la fórmula del mercurisulfocianuro de cadmio, surgieron dificultades técnicas que hicieron desviarnos de los métodos clásicos de dosificación del mercurio y del cadmio, realizándolos según un método nuevo de separación y análisis de estos elementos, que en este caso particular, nos dió buenos resultados.

En efecto, para determinar el mercurio según los métodos clásicos, es necesario descomponer antes el complejo con ácido nítrico de densidad 1,2. Pero esta reacción, que al principio es lenta, en un momento dado se autocataliza bruscamente, originando un vivo desprendimiento de vapores nitrosos y compuestos de cianógeno, que aparte de su toxicidad, origina frecuentemente, pérdidas de mercurio, cuyos compuestos son tan volátiles.

Otra causa de error, se debe a que por ser el mercurio y el cadmio del mismo grupo analítico y debido al gran poder adsorbente del sulfuro de mercurio para el sulfuro de cadmio, resulta este último retenido en gran parte por el primero, con los errores consiguientes.

De estas dificultades da idea la tabla V, en la que se expresan los resultados de varios análisis efectuados con la especie mercurisulfocianuro de cadmio violeta y realizados con arreglo a la técnica descrita en los manuales de Química Analítica (10), o sea, precipitación sulfhídrica del mercurio y del cadmio; separación del sulfuro mercúrico del sulfuro de cadmio con ácido nítrico de densidad 1,2; disolución del sulfuro mercúrico en agua regia y reprecipitación del mercurio como sulfuro mercúrico, que lavado con sulfuro de carbono y desecado, se pesa.



TABLA V

Muestra	Grs. de mercuri-sulfocianuro de cadmio	Mercurio % encontrado	Mercurio % teórico	Error %
1	0,3835	37,66	36,79	+ 0,87
2	0,4306	37,15	36,79	+ 0,36
3	0,4427	37,99	36,79	+ 1,20

El líquido filtrado procedente de la precipitación del sulfuro de mercurio, es tratado con ácido sulfúrico y evaporado casi hasta sequedad, a fin de eliminar el ácido sulfhídrico y transformar el cadmio en sulfato de cadmio.

Se practica el electroanálisis del cadmio, con arreglo a la técnica usual, partiendo de la disolución alcalina del respectivo cianuro: Los valores obtenidos se detallan en la tabla VI, en la que, los números de las muestras se corresponden con los de la tabla anterior.

TABLA VI

Muestra	Cadmio % encontrado	Cadmio % teórico	Error %
1	18,97	20,61	- 1,64
2	19,21	20,61	- 1,40
3	18,46	20,61	- 2,15

Para la determinación del tanto por ciento correspondiente al grupo  $\text{SCN}^-$  se procedió por disolución de muestras del mercurisulfocianuro de cadmio en ácido nítrico y completando la oxidación con agua de bromo, con lo que el grupo  $\text{SCN}^-$  se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$ , dosificándose como sulfato de bario. Los resultados son los que a continuación se expresan:

Muestra	Grs. mercurisulfocianuro de cadmio empleados	Grs. SO <sub>4</sub> Ba	SCN <sup>-</sup> % encontrado	SCN <sup>-</sup> % teórico	Error %
1	0,5926	0,2845	42,27	42'60	- 0,33
2	1,7612	0,8450	42,14	42'60	- 0,46

Factor para calcular SCN<sup>-</sup> a partir del SO<sub>4</sub>Ba = 0,2488.

Log. del factor = 1,39587.

Como puede verse, el porcentaje de mercurio encontrado es sistemáticamente alto, con respecto a los valores teóricos; en cambio, el de cadmio es bajo. El sulfuro de cadmio ha sido probablemente retenido por el sulfuro de mercurio y calculado como sulfuro de mercurio, por lo que el porcentaje de este elemento es elevado, a pesar de las pérdidas inevitables por la fácil volatilización de sus compuestos.

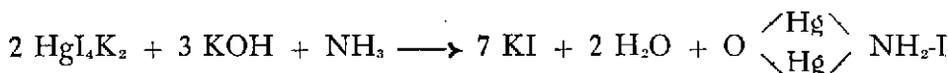
Se aprecia una diferencia entre la suma de los tantos por ciento teóricos y los tantos por ciento encontrados, debida indudablemente al poder adsorbente de la especie mercurisulfocianuro de cadmio. Al igual que ocurre con los mercurisulfocianuros de cobre, zinc y cobalto, esta adsorción es causante de las anomalías cristalinas ya citadas y ahora es comprobada por los resultados analíticos.

Mas si bien desde el punto de vista de la verificación de la fórmula [Hg (SCN)<sub>4</sub>] Cd para el mercurisulfocianuro de cadmio, basta con los resultados analíticos anteriores, no puede satisfacernos igualmente los valores encontrados, desde el punto de vista de su precisión analítica.

Por esta razón decidimos proceder en el análisis del mercurisulfocianuro de cadmio, por camino bien distinto.

Sabido es que el mercuriyoduro potásico en medio alcalino reacciona con el amoniaco y da un precipitado coloreado, de tonalidad cambiante, desde el blanco amarillento al amarillo rojizo, color que depende de diversos factores y que siendo este precipitado muy insoluble y de naturaleza coloidal, puede estabilizarse con diversas sustancias, como gelatina, agar-agar, etc., sirviendo de base en la colorimetría del amoniaco.

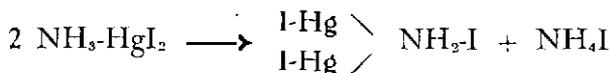
Según NESSLER la reacción se conduce conforme al clásico esquema :



que constituye desde 1856 una conocidísima reacción analítica. Sin embargo, posteriormente esta fórmula no ha sido aceptada sin discusión y

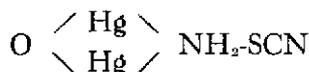


M. L. NICHOLS y C. O. WILITZ (11) dán otra explicación. Según los trabajos de estos investigadores, el amoniaco gaseoso y seco reacciona con el  $\text{HgI}_2$ , para dar el compuesto  $\text{NH}_3\text{HgI}_2$  y dos moles de este, reaccionan para dar un compuesto más estable, según el siguiente esquema:



Esta fórmula asignada por los expresados investigadores, concuerda con la teoría de FRANKLIN, según la cual el compuesto  $\text{I}_2\text{Hg}_2\text{NH}_2$  es un compuesto aminomecúrico básico, en el que el grupo OH del hipotético ácido mercúrico, ha sido reemplazado por el  $\text{NH}_2$ . Modernamente, esta fórmula se ha venido también utilizando por muchos autores, tanto para la interpretación de la reacción de NESSLER como para su utilización a fines analíticos cuantitativos. Así, THIELE la emplea en su obra «*Absolutkolorimetrie*» (12), para la dosificación colorimétrica del amoniaco.

En un trabajo de F. BURRIEL y F. DEL PINO (13) se da a conocer la semejanza del yoduro de la base de Millon con el sulfocianuro de la misma y que, del mismo modo que el  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  también el  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  reacciona con el amoniaco, dando un compuesto de color amarillo, al que por semejanza y fundándose en análisis efectuados con la especie, asigna la fórmula:



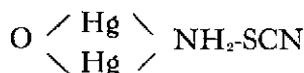
con 81,60 % en mercurio.

Hemos procedido también a la dosificación gravimétrica del tanto por ciento de mercurio en el sulfocianuro de la base de Millon, obtenido a partir del mercurisulfocianuro de cadmio. En la tabla VII se expresan los valores obtenidos:

TABLA VII

Muestra	Grs. sulfocianuro base de Millon	Grs. mercurio obtenidos	Mercurio % encontrados	Mercurio % teórico	Error %
1	0,1746	0,1481	81,21	81,60	- 0,47
2	0,1851	0,1505	81,18	81,60	- 0,51
3	0,4718	0,3831	81,20	81,60	- 0,49
4	0,2938	0,2412	82,10	81,60	+ 0,62
5	0,7530	0,6196	82,17	81,60	+ 0,69
6	0,5453	0,4367	80,04	81,60	- 0,68

Por los resultados de los análisis anteriores, podemos suponer fundamentalmente que la composición del precipitado amarillo obtenido cuando se trata mercurisulfocianuro de cadmio con amoniaco, responde a la fórmula:



Sin embargo, las dos representaciones pueden responder a la realidad, según las condiciones en que se forma la especie.

Con el fin de dosificar el mercurio del mercurisulfocianuro de cadmio y del de cobalto sin recurrir a la previa disolución en ácido nítrico y la subsiguiente precipitación sulfhídrica ensayamos el siguiente procedimiento.

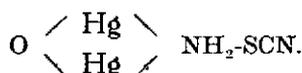
Se pesan diversas porciones de una muestra única de mercurisulfocianuro de cadmio, precipitado en las condiciones óptimas y previamente desecado a 100-110°. Sobre ella se vierte amoniaco concentrado y después agua destilada, según los volúmenes que se indican. El precipitado de color amarillo se deja sedimentar una hora a la temperatura ambiente, se lava con la disolución amoniacal que en cada caso se indica, se seca a 100° y se pesa hasta constancia de peso. Los resultados analíticos obtenidos van expresados en la tabla VIII.

TABLA VIII

Muestra	Grs. mercurisulfocianuro de cadmio	Grs. sulfocianuro base de Millón	Hg % teórico (*)	Hg % encontrado (**)	Error %
1	0,3403	0,1496	36,79	35,9	-0,89
2	0,3922	0,1746	>	36,35	-0,25
3	0,4204	0,1851	>	35,94	-0,85
4	1,1617	0,4718	>	36,29	-0,50
5	0,6794	0,2938	>	35,31	-1,48
6	1,7251	0,7530	>	35,65	-1,14
7	1,2447	0,5453	>	36,60	-0,19
8	0,4239	0,1854	>	35,55	-1,24
9	0,7043	0,3132	>	36,32	-0,47
10	0,6263	0,2756	>	36,02	-0,77

(\*) Que corresponde a la fórmula  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \text{Cd}$ .

(\*\*) Calculado suponiendo que la fórmula del compuesto amarillo sea



A continuación se detallan las condiciones en las que se procedió con las distintas muestras.

Muestra núm. 1.—Va disuelta en 3 mls. de amoniaco conc. de densidad 0,914; se adicionan después 6 mls. de agua, apareciendo entonces el precipitado amarillo; se filtra dos veces y el líquido filtrado queda completamente claro. La precipitación del mercurio fué completa: Se comprueba agregando en tubo de ensayo a unos mls, del líquido filtrado, unas gotas de sulfuro amónico, no apareciendo precipitado negro, aunque sí algunas veces se presenta una débil coloración parda, debida a cantidades despreciables de sulfuro mercurico formados con el sulfuro amónico y los vestigios de sulfocianuro de la base de Millon, que en estado coloidal atravesaron el filtro:

Se lava el precipitado con una disolución acuosa amoniacal de tres volúmenes de amoniaco y seis de agua, siendo el volumen final del filtrado en esta y en todas las muestras que siguen de 40 a 50 mls.

Muestra núm. 2.—El problema está disuelto en 3 mls. de amoniaco concentrado de densidad = 0,914 y a la disolución resultante se agregan 9 mls. de agua. Se filtra dos veces y se lava con disolución acuosa amoniacal de la misma composición que el líquido precipitante. Lo mismo que el anterior precipitado y todos los restantes, se desecan a 100° hasta constancia de peso.

Muestra núm. 3.—El problema está disuelto en 3 mls. de amoniaco concentrado,  $d = 0,914$ ; después se adicionan 12 mls. de agua y se lava con líquido de esta misma composición. En las muestras que siguen el líquido de lavado es de la misma composición que el reactivo precipitante.

Muestra núm. 4.—Está disuelta en 9 mls. de amoniaco conc. y 25 mls. de agua. Las restantes operaciones iguales que en los demás casos.

Muestra núm. 6.—Está disuelta en 12 mls. de amoniaco conc. y sobre la disolución se vierten 18 mls. de agua. Las restantes operaciones como en los demás casos.

Muestra núm. 7.—10 mls. de amoniaco y 15 de agua.

Muestra núm. 8.—10 mls. de amoniaco y 10 de agua.

Muestra núm. 9.—7 mls. de amoniaco y 20 de agua.

Muestra núm. 10.—6 mls. de amoniaco y 15 de agua.

Hemos podido comprobar que el sulfocianuro de la base de MILLON no es soluble en acetona, ni en disolución acuosa de acetona por lo menos hasta la temperatura de 60°. Por consiguiente el lavado final se puede hacer con estos reactivos, y así lo hemos verificado en ocasiones, sin que se observen por esta operación pérdidas apreciables, con la ventaja de una desecación más rápida.

Como puede verse por los números anteriores, la precipitación del mercurio de la especie mercurisulfocianuro de cadmio en disolución amoniacal, bajo la forma de sulfocianuro de la base de MILLON, puede considerarse completa y los valores analíticos son más aceptables que los conseguidos con el método del sulfuro.

En algunas de estas muestras, se recogió el líquido filtrado; se le adicionó previamente ácido clorhídrico conc. hasta reacción francamente

ácida, por haberse observado mayor solubilidad que con el sulfúrico; después se concentró a ebullición hasta un volumen reducido y se agregó sulfúrico concentrado, para eliminar el clorhídrico y transformar el cadmio en sulfato de cadmio. A continuación se practica el electroanálisis del cadmio en medio cianurado con arreglo a la técnica usual y los valores conseguidos se expresan en la tabla IX.

TABLA IX

Muestra	Grs. de cadmio depositado electrofóticamente	Cadmio % encontrado	Cadmio % teórico	Error %
2	0,8290	21,14	20,61	+ 0,53
4	0,2092	19,70	20,61	- 0,91
5	0,1338	19,70	20,61	- 0,90
7	0,2474	19,88	20,61	- 0,73
8	0,0796	18,69	20,61	- 1,92
9	0,1456	20,67	20,61	+ 0,06

El líquido filtrado de la muestra 9 no fué tratado previamente con ácido clorhídrico, sino ya desde un principio con 5 mls. de ácido sulfúrico concentrado, pues aunque al hervir se produjo siempre en estas condiciones una turbidez oscura (debida sin duda a trazas de sulfuro mercúrico, producidas por la descomposición de los sulfocianuros con ácido sulfúrico, con desprendimiento de sulfocianógeno), este débil precipitado desaparece al concentrar. Los resultados analíticos fueron bastante buenos.

Conforme se observa en el análisis de la muestra 2, los mejores resultados se obtienen cuando se disuelve el problema en un número de mls. de amoníaco igual aproximadamente en peso al de decigramos del mercurisulfocianuro de cadmio y después se agrega 3 veces este volumen de agua destilada.

El método descrito anteriormente fué aplicado a la dosificación de sales inorgánicas más sencillas del mercurio, pero los resultados fueron inaceptables. Efectivamente con este fin utilizamos, en un caso, sulfato mercúrico purísimo Merck, desecado en el desecador de vacío y cuyo contenido en mercurio se analizó previamente: de éste se tomaron distintas



muestras que se disolvieron en ácido sulfúrico diluído. La disolución se neutralizó con NaOH aq. gota a gota. Ya antes de que la neutralización fuese completa, aparece una débil turbidez amarilla o blanco amarillenta, debida a la sal básica. En este momento se adicionan  $\text{NH}_4\text{SCN}$  y después amoniaco, pero procurando que haya un ligero exceso de estos dos reactivos sobre la cantidad calculada. Se hierve hasta que deje de percibirse el olor del amoniaco, para expulsar el exceso, que es perjudicial por su efecto solubilizante sobre el compuesto que se obtiene; se deja enfriar y sedimentar, para lo que basta una hora. Se succiona a la trompa, se lava con disolución amoniacal y se deseca hasta constancia de peso.

A esta técnica operatoria, corresponden los datos siguientes: Peso de sulfato mercúrico: 1,1076 grms. que se disuelven en 10 mls. de ácido sulfúrico 2N, se neutraliza con disolución de sosa cáustica al 20 %, hasta aparición del precipitado. En este momento se agrega la disolución de sulfocianuro amónico, pero en ligero exceso sobre el valor calculado, cuya cantidad aproximada fué de 0,22 grms.; después se adiciona 0,5 mls. de amoniaco de densidad 0,924, a pesar de que lo calculado eran sólo 0,3 grms.; se hierve para expulsar el exceso de amoniaco, se deja sedimentar por espacio de una hora, se filtra a la trompa y se seca en la estufa a  $100^\circ$ .

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla X.

TABLA X

Gramos $\text{HgSO}_4$ puestos	Grs. sulfocianuro base Millon	Hg % encontrado	Hg % teórico	Error %
0,6390	0,4936	63,07	67,62	- 4,55
0,7834	0,6194	64,56	67,62	- 3,06
0,8744	0,6806	63,57	67,62	- 4,05
0,1076	0,8810	65,00	67,62	- 2,62

Se ha empleado igualmente el cloruro mercúrico, siguiendo una técnica análoga y los resultados se expresan a continuación.

Grs. de $\text{HgCl}_2$ puestos	Grs. sulfoc. base Millon	Hg % encontrado	Hg % teórico	Error %
0,6342	0,5500	70,83	73,88	- 3,05

Con el mismo fin se empleó una disolución de nitrato mercúrico, obteniéndose los siguientes resultados analíticos (\*).

Grs. de sulfoc. base Millon	Grs. de Hg teóricos	Grs. de Hg encontrados	Error %
0,1657	0,1392	0,1352	— 2,9
0,1681	0,1434	0,1373	— 4,2

(\*) La disolución de nitrato mercúrico se prepara disolviendo mercurio puro en ácido nítrico de concentración conveniente para que se forme nitrato mercúrico y diluyendo en matraz aforado.

Como se observa, los errores se repiten de modo sistemático, tanto al variar los pesos de muestra, como si se opera con sales diversas de mercurio; son siempre por defecto y mayores que los obtenidos en el análisis del mercurisulfocianuro de cadmio también con el método del sulfocianuro de la base de MILLON. Sin embargo, verificadas las pruebas cualitativas, no se comprobaba la presencia del mercurio en el líquido filtrado, al menos en cantidades apreciables con los reactivos ordinarios. Podemos concluir que el sulfocianuro de la base de MILLON deriva mejor a partir de un mercurisulfocianuro formado, que partiendo de disoluciones de sales inorgánicas en las que el mercurisulfocianuro ha de formarse previamente. Esto quizás se deba a la presencia de diversos iones extraños, que pueden modificar la composición del sulfocianuro de la base de MILLON que se obtiene.

## IV

SOBRE LAS MUTACIONES CRISTALINAS DEL  
MERCURISULFOCIANURO DE COBALTO

Cuando se trata una disolución acuosa de sal de cobalto II con mercurisulfocianuro alcalino, aparece un precipitado cristalino azul y los cristales obtenidos, isomorfos con los de zinc y cadmio, son bifenóides del sistema tetragonal. Esta reacción fué utilizada para el reconocimiento cualitativo del cobalto por BEHERENS (14). El precipitado que se forma tiene gran tendencia a la sobresaturación, pero adicionando a la disolución de cobalto pequeñas cantidades de zinc, se acelera la reacción por formación de cristales mixtos y en estas condiciones ha sido utilizada por KORENMANN para el reconocimiento cualitativo del cobalto, con una sensibilidad de  $D = 10^{-577}$  ( $1 : 5 \times 10^5$ ) y para el zinc por KRUMHOLZ, con sensibilidad de  $D = 10^{-5748}$  ( $1 : 3 \times 10^5$ ). Las constantes cristalinas para el mercurisulfocianuro de cobalto han sido establecidas por STRAUMANIS (15) siendo sus valores  $a = 11,0868 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,3652 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 0,3937$ ;  $v = 53,656$ .

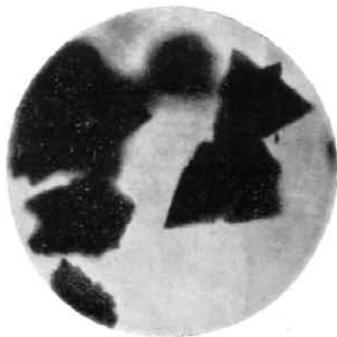
Al igual que ocurre en casos similares con el zinc cadmio y cobre, los cristales que se forman presentan mutaciones importantes cuyo conocimiento es esencial para caracterizar el elemento que se investiga. Este orden de fenómenos es de carácter general y ha sido detalladamente estudiado en el caso de los mercurisulfocianuros de zinc y de cobre en nuestro Laboratorio (16) y por nosotros en el caso del mercurisulfocianuro de cadmio y del sistema mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cadmio.

Por lo que se refiere al mercurisulfocianuro de cobalto, citamos sólo algunas de las muchísimas mutaciones obtenidas al realizar la precipitación, variando las condiciones de que depende y que conforme ya se indi-

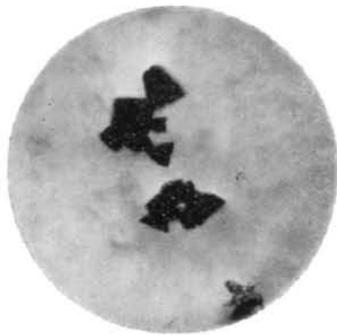




6



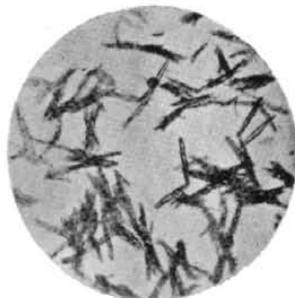
7



8

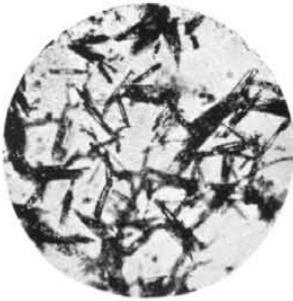


9



10





11



12



13



14



có, son; influencia de la concentración, calidad de los aniones de la sal de cobalto, presencia de sustancias extrañas, etc., etc.

La fotografía núm. 6, muestra la forma ordinaria de los cristales de mercurisulfocianuro de cobalto, como es frecuente que aparezcan dibujadas en los tratados de análisis microquímico. Han sido obtenidas por precipitación del nitrato de cobalto al 5 %, vertiendo sobre él 1 ml. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 14 %. Sin embargo la fotografía núm. 7 muestra una mutación cristalina de gran interés: son esfenodros de mercurisulfocianuro de cobalto, con absoluta apariencia de tetraedros hemimorfos del sistema cúbico. Únicamente el microscopio polarizante podría identificarnos su verdadera forma cristalina. Son macrocristales y presentan tendencia a la formación de maclas, apareciendo como estrellas de color azul intenso. Por la forma se asemejan a la que presenta el mercurisulfocianuro de cadmio obtenido en las condiciones especiales ya estudiadas; lo que confirma una vez más el isomorfismo de las dos especies cristalinas. La preparación ha sido obtenida agregando 1 ml. de disolución de nitrato de cobalto II, conteniendo 0,21 mg. de cobalto por ml. sobre 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico del 25 %, adicionada de 3 mls. de disolución de fluoruro sódico al 10 %. La precipitación es lenta debido a la disminución de la concentración iónica del cobalto por la formación de complejos con ión fluoruro y se realiza a la temperatura ambiente.

En algunos casos semejan tetraedros de aristas curvas. Tal es la preparación núm. 8, obtenida a partir de 5 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 40 %, sobre la que se vierten, agitando, dos gotas de nitrato de cobalto al 5 %, dejando la preparación en reposo durante bastante tiempo para que crezcan los cristales formados.

La fotografía núm. 9, ha sido obtenida agregando sobre nitrato de cobalto II al 10 %, 5 ó 6 gotas de disolución de mercurisulfocianuro amónico del 40 %. Son esfenodros que presentan un parecido extraordinario con los cristales de mercurisulfocianuro de zinc obtenidos en presencia de sulfocianuro potásico (fotografía núm. 10) y con los cristales de mercurisulfocianuro de zinc-cobre (fotografía núm. 11).

La fotografía núm. 10 representa cristales que han sido obtenidos precipitando 3 mls. de mezcla de disolución de nitrato de zinc al 1 % y disolución de sulfocianuro potásico al 15 % con 3 gotas de disolución de cloruro mercuríco al 5 %.

La fotografía núm. 11 ha sido obtenida con 10 mls. de disolución de sulfato de zinc al 5 % mezclados con 2 mls. de disolución de sulfocianuro potásico al 20 % y 5 gotas de sulfato de cobre al 5 %, precipitada con 4 gotas de disolución de cloruro mercuríco al 5 %.

La fotografía núm. 12 representa cristales que han sido obtenidos con una disolución de sulfato de zinc al 0,75 %, sobre la que se vierte con agitación, disolución de mercurisulfocianuro amónico al 5 % y se centrifugan las primeras porciones de precipitado que se forman.

Las fotografías núms. 10, 11 y 12 fueron preparadas por E. MONLLOR y figuran en sus tesis doctoral «Nuevas consideraciones sobre la reacción analítica de Montequi», págs. 25, 65 y 20.

Los cristales de la fotografía núm. 13 se han preparado por precipitación de una mezcla de 9 mls. de disolución de sulfato de cobre al 10 % con un ml. de

nitrate de cadmio, 15 gotas de disolución de ácido oxálico al 10 % y 10 gotas de ácido sulfúrico 1 : 2, con 7 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 40 %.

La fotografía núm. 14, aparte del interés que pueda presentar por la mutación cristalina que ofrece, tan semejante a las del mercurisulfocianuro de zinc (fotografía núm. 12) y la del mercurisulfocianuro de cobre-cadmio (fotografía núm. 13) y que aporta una prueba más del isomorfismo de estas especies, tiene el interés de demostrar claramente la miscibilidad del mercurisulfocianuro de cobalto y del mercurisulfocianuro de cobre, a pesar de estar clasificadas estas sustancias cristalinas en sistemas completamente distintos.

Según todos los autores que tratan de esta materia, el mercurisulfocianuro de cobalto cristaliza, al igual que el de cadmio y zinc, en prismas tetragonales; el de cobre, en el sistema rómbico. Sin embargo, si se prepara una disolución de sulfato de cobre al 5 %, de la que se toman 5 mls. a esta se agregan disolución de nitrato cobaltoso, de manera que la cantidad de cobalto que acompaña al cobre sea del 1 %; se adiciona 5 mls. de ácido malónico al 10 %, que por formar complejos con el cobre y el cobalto, inhibe la precipitación rápida y favorece la formación de macrocristales; y sobre la disolución anterior se vierten 5 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 25 %, aparece un precipitado de cristales verde-amarillentos; estos cristales vistos al microscopio, son de forma distinta a los de mercurisulfocianuro de cobre solo, apareciendo uniformemente verdes, sin que se observe más que algún que otro cristal azul de mercurisulfocianuro de cobalto que revele la presencia de dicho ión. En estas condiciones, se lava el precipitado, se calienta con agua a ebullición y se filtra en caliente, dejando enfriar. Al cabo de un cierto tiempo aparece una mezcla de cristales, aunque ahora tienen a simple vista, color verde aceituna y vistos al microscopio, aparecen unos de forma bacilar, distinta a la que ordinariamente muestra el mercurisulfocianuro de cobre y otros, azules correspondientes a una abundante cristalización del mercurisulfocianuro de cobalto, de una tonalidad de color azul negro intenso y por su forma recuerdan a los cristales de mercurisulfocianuro de cadmio, cuando se originan en presencia de mucho cobre. Esto indica que los primitivos cristales eran mixtos de mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cobalto.

En el líquido filtrado, después de separar el mercurisulfocianuro de cobre, que lleva parte del cobalto bajo la forma de cristal mixto, podemos precipitar el resto de cobalto añadiendo más disolución de mercurisulfocianuro amónico con gotas de disolución de sal de zinc, apareciendo



entonces las cruces que representa la fotografía núm. 15, que se distinguen de las que forma el zinc, únicamente en su color.

En el capítulo dedicado a la colorimetría del mercurisulfocianuro de cobre en presencia de cobalto, volveremos a insistir sobre este particular por las consecuencias que se deducen.

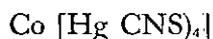
En cuanto a la miscibilidad de los sistemas mercurisulfocianuro de cobalto-mercurisulfocianuro de cadmio y mercurisulfocianuro de cobalto-mercurisulfocianuro de zinc, fueron estudiadas por STRAUMANIS, demostrando con sus investigaciones (17) la miscibilidad completa por intercambio en todas proporciones dentro de la red cristalina, de los mercurisulfocianuros de cobalto y zinc, así como de los mercurisulfocianuros de cobalto y cadmio, lo que es natural por tratarse de formas cristalinas del mismo sistema, en los que se cumple la ley de aditividad de VEGARD.



## V

## ANALISIS DEL MERCURISULFOCIANURO DE COBALTO

La fórmula



del mercurisulfocianuro de cobalto, ha sido establecida por diversos autores (18).

Nosotros hemos podido comprobarla utilizando para la dosificación del mercurio y del cobalto, el mismo método ya descrito en el análisis del mercurisulfocianuro de cadmio, que consiste, según ya se explicó, en precipitar el mercurio en medio amoniacal como sulfocianuro de la base de MILLON siguiendo la técnica ya establecida y dosificando el cobalto por electroanálisis en el líquido filtrado, después de la eliminación del mercurio.

A continuación se expresan los resultados obtenidos al aplicar este método.

TABLA XI

Grs. mercurisulfocianuro de cobalto	Grs. sulfocianuro base de Millon	Hg % encontrado	Hg % teórico	Error %
1,6446	0,8044	39,95	40,78	-- 0,83
1,7512	0,8565	39,94	40,78	-- 0,84

Como se observa, los resultados obtenidos son bastante aceptables,

comparándolos con los que se obtienen utilizando los métodos clásicos como se expresa a continuación.

En el líquido filtrado, después de precipitar el mercurio como sulfocianuro de la base de MILLON, se agrega ácido sulfúrico hasta reacción francamente ácida, concentrando por ebullición casi hasta sequedad y se practica la dosificación del cobalto por electroanálisis, según la técnica usual.

Los resultados que se obtienen se expresan en la tabla XII (el orden de las muestras es el mismo que el de la tabla anterior).

TABLA XII

Grs. de cobalto depositado	Cobalto % encontrado	Cobalto % teórico	Error %
0,1852	11,26	11,98	- 0,72
0,1967	11,24	11,98	- 0,74

Para la comprobación del método, se realizaron también análisis del mercurisulfocianuro de cobalto, según un procedimiento clásico; o sea, descomponiendo el mercurisulfocianuro de cobalto con ácido nítrico de densidad 1,2, en cuya operación, igual que en el caso del mercurisulfocianuro de cadmio, se desprenden vapores nitrosos y compuestos de cianógeno, en las mismas circunstancias indicadas anteriormente. También en este caso, se presentan las mismas dificultades que en el del mercurisulfocianuro de cadmio; incluso también, es necesario lavar el precipitado de sulfuro de mercurio con ácido nítrico diluido, para eliminar vestigios del sulfuro cobaltoso retenido por adsorción. En el líquido filtrado, procedente de la separación sulfhídrica del mercurio, se valoró el cobalto electrolíticamente, según las normas clásicas en medio amoniacal.

Para la dosificación del  $\text{SCN}^-$  se tomaron distintas porciones de una muestra única, las que después de ser descompuestas por el ácido nítrico de densidad 1,2 se completó su oxidación con agua de bromo y pesándose finalmente como sulfato de bario.

En la tabla XIII se expresan los resultados analíticos obtenidos.

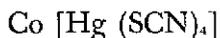
TABLA XIII

Muestra	Grs. mercurisulfocianuro de cobalto	Hg % encontrado	Hg % teórico	Error %
1	1,3576	41,15	40,78	+ 0,37
2	2,0463	41,67	40,78	+ 0,89
3	1,4035	41,09	40,78	+ 0,31

Muestras	Grs. cobalto depositado electrolíticamente	Cobalto % encontrado	Cobalto % teórico	Error %
2	0,1042	12,04	11,98	+ 0,06

Grs. mercurisulfocianuro de cobalto	Grs. de sulfato bórico	SCN- % encontrado	SCN- % teórico	Error %
1,4265	2,6635	46,44	47,23	- 0,79
1,0728	2,0132	46,69	47,23	- 0,54

Como puede observarse, los resultados analíticos obtenidos al aplicar el método del sulfocianuro de la base de MILLON al mercurisulfocianuro de cobalto, son aceptables comparándolos con los obtenidos por el método clásico indicado y sirven de fundamento para establecer la fórmula



del mercurisulfocianuro de cobalto.

## VI

### DOSIFICACION DEL COBALTO PRECIPITANDOLO COMO MERCURISULFOCIANURO DE COBALTO

En todos los tratados de Análisis, se describen diversos métodos clásicos de dosificación del cobalto, por vía electrolítica, gravimétricamente, con alfa-nitroso-beta-naftol, etc., y para pequeñas cantidades, diversos métodos físicos, colorimétricos, etc. Pero dada la importancia analítica de este elemento constituyente de aleaciones y aceros especiales y de diversos compuestos, así como por sus múltiples aplicaciones, es lógico que constantemente aparezcan numerosas publicaciones orientadas a mejorar los métodos clásicos y a introducir otros nuevos, tanto gravimétricos con reactivos orgánicos precipitantes de gran magnitud molecular, como físico-químicos, principalmente colorimétricos.

Siguiendo nosotros la serie de dosificaciones gravimétricas de los iones metálicos bajo la forma de mercurisulfocianuros, similares a las que ya han aparecido en la bibliografía sobre el zinc, se ha intentado extender el método al caso del cobalto. Y con el fin de comparar el indicado método gravimétrico, contrastemos previamente las disoluciones cobaltosas por vía electrolítica.

En efecto, el método electrolítico ha sido utilizado por nosotros repetidas veces, con el fin de valorar las disoluciones de distintos compuestos de cobalto que necesitábamos en nuestro trabajo, siguiendo las instrucciones dadas por los tratadistas de análisis. Debemos advertir sin embargo, que la prueba analítica del final del electroanálisis, en ocasiones nos ha sido insegura. Por esto, hemos efectuado la prueba de fin de la operación en el curso de varios electroanálisis, aplicando la moderna reacción de KORENMAN. Hemos podido comprobar que los valores obtenidos resultaban más concordantes entre sí que cuando se emplea el sulfuro amónico como prueba cualitativa del final del electroanálisis.



Así pues, para comprobar el final del electroanálisis y cuando el electrolito aparece completamente incoloro, se extrae como un ml. y en tubo de ensayo se acidula con ácido sulfúrico diluido y se agrega disolución de mercurisulfocianuro amónico del 10 %, después de haber añadido unas gotas de disolución de sulfato de zinc. Sólo cuando el precipitado es blanco o de una débil tonalidad azulada, se da por acabado el electroanálisis.

Para dar una idea de la diferencia entre uno y otro procedimiento, daremos los resultados de tres electroanálisis efectuados con disoluciones cobaltosas, verificando la prueba final con sulfuro amónico en un caso, y en otro, valiéndonos de la reacción de KORENMAN.

Reconocimiento del final del electroanálisis con sulfuro amónico en tres muestras con la misma cantidad de cobalto.

Muestra	Mgs. de cobalto depositado
1	64,6
2	63,5
3	63,6

Reconocimiento del final del electroanálisis con la reacción de KORENMAN, en tres muestras con la misma cantidad de cobalto (\*).

Muestra	Mgs. de cobalto depositado
1	214,0
2	214,4
3	214,8

También hemos utilizado el método del alfa-nitrosobeta-naftol, según las primeras instrucciones dadas por YLINOSKY y KNORRE, así como según las modificaciones introducidas por FEIGL (19), (20), en cuyo procedimiento el cobalto II se oxida a cobalto III, en medio alcalino. Como es sabido, este último autor, hace después la precipitación en medio acé-

(\*) Las muestras de este cuadro son de distinta concentración en cobalto que las del cuadro anterior.

tico desecando el precipitado a  $130^{\circ}$ . Sin embargo, ya autores como CLOWES y COLEMAN (21), recomiendan que el precipitado se incinere en atmósfera de oxígeno y se pese como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o bien se reduzca con hidrógeno a elevada temperatura para obtener cobalto metálico; y aun para mayor exactitud, recomiendan disolver el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , resultante de la calcinación, en ácido sulfúrico y verificar el electroanálisis, convirtiéndose así el método más bien en un procedimiento de separación del cobalto.

Después realizaremos la comparación del método al mercurisulfocianuro con los dos procedimientos clásicos antedichos.

Para la precipitación del cobalto como mercurisulfocianuro de cobalto, hemos utilizado como reactivos precipitantes diversos mercurisulfocianuros alcalinos a diferentes concentraciones, que se preparan, disolviendo sulfocianuro mercúrico en la cantidad calculada de sulfocianuro alcalino.

Siguiendo las indicaciones de CUVELIER, se utiliza con preferencia el mercurisulfocianuro sódico, porque según sus trabajos (22) el mercurisulfocianuro de cobalto es menos soluble cuando se emplea dicho reactivo, que cuando se utilizan otros mercurisulfocianuros alcalinos.

La técnica seguida es la que se describe: se pone en un vasito de precipitados, la disolución problema; unas veces medida con una pipeta y en otras, para mayor exactitud, por pesada de la disolución. A la disolución, se le agrega, ya al principio o bien después de iniciada la precipitación, y con el fin de acelerarla y completarla, varias gotas de disolución de sal de zinc de tal concentración, que no introduzca errores importantes en el problema (utilizamos, entre otras, disolución de  $\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de concentración de 0,270 grs. litro) y el reactivo precipitante se adiciona gota a gota, agitando enérgicamente con una varilla de vidrio ajustada al eje de un motorcito vertical.

El precipitado formado se deja estar en el seno de la disolución, durante una hora; el aspecto del líquido que sobrenada, en contraste con el color azul intenso del precipitado del fondo, nos dará idea aproximada de si la precipitación fué completa; si no lo fué, conviene agregar algunas gotas más de la disolución de sal de zinc y más cantidad de disolución de mercurisulfocianuro, procediendo nuevamente a la agitación.

Antes de filtrar con succión a la trompa, se sumerge el vaso de precipitados en agua fría, próxima a  $0^{\circ}$ , con el fin de disminuir la solubilidad de la especie, pues de no tomar esta precaución pueden darse valores erróneos.

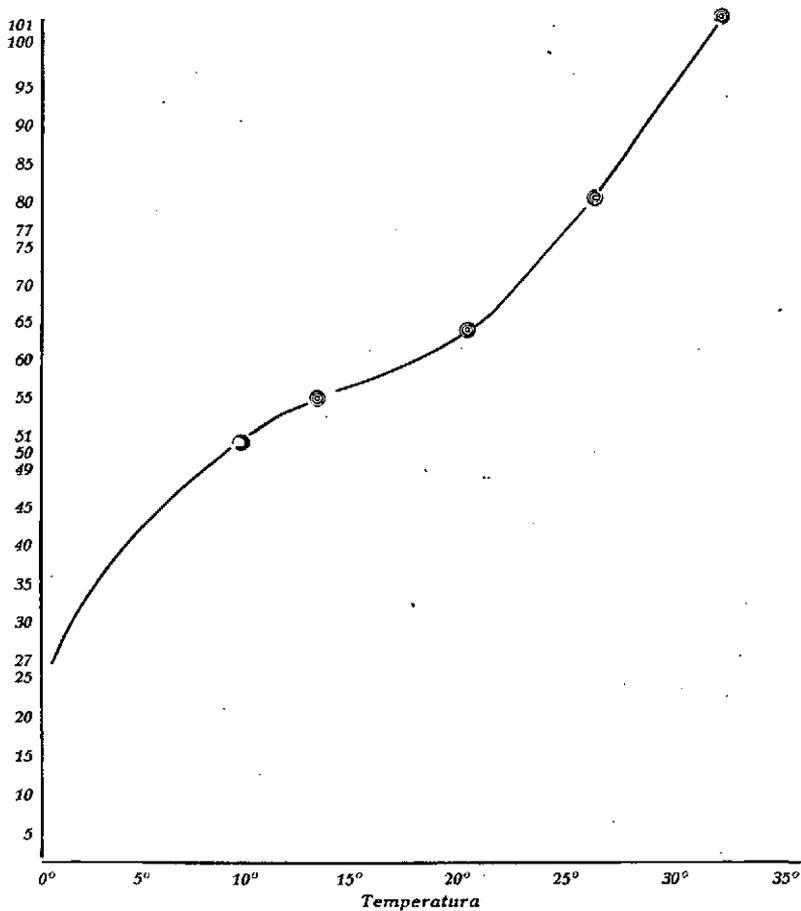
A estas condiciones hemos llegado, después de haber procedido a la determinación de la solubilidad en agua del mercurisulfocianuro de cobalto a distintas temperaturas. Los valores obtenidos se han llevado a la gráfica núm. 1 que se inscribe en la página siguiente, en la que en abci-



GRAFICA N.º 1

Solubilidad en agua del mercurisulfocianuro  
de Cobalto.

Miligramos  
por 100 grs.  
de agua



sas están representadas la temperatura y en ordenadas los miligramos de mercurisulfocianuro de cobalto disueltos en cien gramos de agua.

El precipitado obtenido se deseca a 100-110° hasta constancia de peso. Respecto a la desecación, hemos podido comprobar que el mercurisulfocianuro de cobalto desecado en la estufa durante tres horas, a 110° hasta peso constante, pudo mantenerse después a 130° durante una hora y la pérdida de peso fué sólo de 0,15 %. Llevándolo a la temperatura de 180° durante el mismo tiempo, se observó un cambio de color a un azul más intenso, y la pérdida de peso alcanzó 1,74 %. Por consiguiente, este compuesto puede considerarse perfectamente estable en el dominio de temperaturas que hemos recomendado primeramente para la desecación en la estufa.

A continuación, en la tabla XIV, se dan los valores obtenidos en series de gravimetrías realizadas en las condiciones que se indican al pie de cada cuadro de valores.

En una primera serie de gravimetrías, utilizamos una disolución de sulfato cobaltoso, que valorada electrolíticamente contiene por un ml. 0,0159 grs. de cobalto. Se ha utilizado como reactivo precipitante disolución de mercurisulfocianuro amónico.

TABLE XIV

Utilizando el factor de conversión de mercurio en Co

Muestra	Mls. de disolución	Grs. mercurisulfocianuro de cobalto obtenidos	Grs. de Co obtenidos	Grs. de Co teóricos	Error %
1	2	0,2687	0,0321	0,0318	+ 0,9
2	2	0,2732	0,0327	0,0318	+ 2,8
3	2	0,2611	0,0313	0,0318	- 1,6

Condiciones.—En la muestra núm. 1 se han puesto en un vaso de precipitados, 2 mls. de la disolución problema y sobre ella se vierten 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 40 % dejando sedimentar el precipitado que se forma durante una hora. En esta muestra, no se ha añadido sal de zinc, ni se ha agitado mecánicamente, pero se enfrió con agua próxima a 0° antes de la filtración.

En la muestra núm. 2 se ha procedido en las mismas condiciones que en

la muestra núm. 1, con la diferencia de que se agrega una gota de disolución de sulfato de zinc que contiene 0,024 grs. de zinc por ml.

La muestra núm. 3 también está preparada en las mismas condiciones que la 1 y 2, con la diferencia de que el precipitado, después de lavado con agua, se lavó con 5 mls. de acetona.

En las tres muestras, el volumen total, comprendiendo la disolución, el reactivo precipitante y las aguas de lavado, es de unos 70-80 mls.

A continuación presentamos unas gravimetrías realizadas con muestras de la misma disolución anterior, de sal de cobalto, pero empleando disolución de mercurisulfocianuro potásico como reactivo precipitante para las muestras 4 y 5 y disolución de mercurisulfocianuro amónico, para las muestras 6 y 7.

Muestra	Mls. de disolución	Grs. mercurisulfocianuro de cobalto obtenidos	Grs. de Co obtenidos	Grs. de Co teóricos	Error %
4	10	1,3553	0,1624	0,1590	+ 2,1
5	10	1,3480	0,1615	0,1590	+ 1,5
6	10	1,2980	0,1555	0,1590	- 2,2
7	5	0,6492	0,0778	0,0795	- 2,1

Condiciones.—En la muestra núm. 4, el reactivo precipitante es una disolución de mercurisulfocianuro potásico al 25 %, preparada disolviendo sulfocianuro mercúrico en la cantidad calculada de sulfocianuro potásico; además, la precipitación se realiza en medio sulfúrico. El problema se pone en un vasito de precipitados, se le agregan 6 gotas de ácido sulfúrico 1:1 y 2 gotas de disolución de sulfato de zinc de 0,024 grs. de zinc por ml. y sobre él se vierte gota a gota, 20 mls. de disolución de mercurisulfocianuro potásico al 25 % con agitación mecánica y se lava con agua. Se observa que el precipitado se adhiere al agitador y a las paredes del vaso más fuertemente que los otros.

La muestra núm. 5 está preparada en las mismas condiciones que la 4 pero sin acidez sulfúrica.

La muestra núm. 6 está preparada en las mismas condiciones que la 1, pero el reactivo precipitante es una disolución de mercurisulfocianuro amónico al 20 %, de la que se emplean 20 mls.

La muestra núm. 7 se prepara en las mismas condiciones que la 6, sólo que el volumen de las muestras y reactivos, es la mitad que en este último caso. El volumen total de líquido de lavado en estos cuatro análisis, es de unos 140 mls., excepto en 7, que es de unos 80 mls.

Muestra	Mls. de disolución	Grs. mercurisulfocianuro de cobalto obtenidos	Grs. de Co obtenidos	Grs. de Co teóricos	Error %
8	10	0,9029	0,1082	0,1096	- 1,2
9	10	0,9104	0,1091	0,1096	- 0,45

En estos dos últimos análisis, se ha utilizado una disolución de sulfato de cobalto valorada electrolíticamente, que en 20 mls. contiene 0,2193 gramos de cobalto.

Para la muestra núm. 8 se toman 10 mls. de la disolución problema que se diluyan a doble volumen, se agrega una gota de disolución de sulfato de zinc de la concentración ya indicada, y sobre la mezcla se vierte gota a gota, 5 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 25 %, también diluido a doble volumen antes de utilizarlos. El precipitado se lava, siendo el volumen total de líquido filtrado de 40-50 mls

Con la muestra núm. 9 se ha procedido en las mismas condiciones que en la núm. 8, con la diferencia de agregar dos gotas de la disolución de sulfato de zinc, en lugar de una sola.

La serie de valores que siguen, corresponden a una disolución de nitrato cobaltoso, valorada electrolíticamente, que 10 mls. contienen 0,2144 grs. de cobalto. El reactivo precipitante es una disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 %, preparado disolviendo sulfocianuro mercúrico en sulfocianuro sódico en la cantidad calculada.

Muestra	Mls. de disolución	Grs. mercurisulfocianuro de cobalto obtenidos	Grs. de Co obtenidos	Grs. de Co teóricos	Error %
10	1	0,1671	0,0200	0,0214	- 6,0
11	2	0,3658	0,0439	0,0428	+ 2,5
12	3	0,5524	0,0662	0,0642	+ 3,1
13	4	0,7393	0,0886	0,0856	+ 3,5

Condiciones.—La muestra núm. 10 se prepara del modo siguiente: Se vierte 1 ml. de la disolución problema en un vasito de precipitados, se le adiciona un ml. de disolución de sulfato de zinc, que contiene 0,270 grs. de  $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  por litro; sobre la mezcla, se vierten 2 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico del 25 %, pero diluidos con agua hasta 10 mls.; se procede con



agitación mecánica enérgica y antes de dejar sedimentar el precipitado, se calienta hasta temperatura próxima a ebullición, deando enfriar después a la temperatura ambiente durante unas 3 horas. El volumen final del líquido filtrado es de 40-50 mls.

La núm. 11 está realizada en las mismas condiciones que la 10, sólo que agregando 4 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 % y 1 ml. de la misma disolución de sal de zinc anterior y sin calentar.

La muestra núm. 12 está preparada en las mismas condiciones que la 10, pero con 6 mls. del reactivo precipitante, diluidos hasta 20 mls. con agua destilada, agitando después y calentando hasta próximo a ebullición.

La muestra núm. 13 está preparada con 8 mls. del reactivo precipitante diluidos hasta 20 mls., y adicionada de 1 ml. de la disolución de sal de zinc anterior, procediendo con agitación mecánica y sin calentar.

En la serie de análisis que siguen comprendidos desde el número 14 al 17, se utiliza una disolución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  valorada electrolíticamente, pero en vez de medir volúmenes de las muestras y con el de lograr valores más exactos, se ha procedido por pesada. Esta disolución tipo, contiene por *gramo* 0,0205 grs. de cobalto.

Muestra	Mls. de disolución	Grs. mercurisulfocianuro de cobalto obtenidos	Grs. de Co obtenidos	Grs. de Co teóricos	Error %
14	2,0728	0,3575	0,0428	0,0424	+ 0,94
15	2,1478	0,3684	0,0441	0,0438	+ 0,68
16	3,1094	0,5210	0,0625	0,0637	- 1,8
17	3,1444	0,5304	0,0636	0,0644	- 1,24

La muestra núm. 14 se prepara pesando en un pesasustancias la cantidad que se indica, vertiéndola en un vasito de precipitados y agregándole 5 mls. de disolución de glicerina al 10 % y sobre ella se vierten 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 %, se agita mecánicamente, se van agregando en porciones sucesivas un ml. de disolución de sulfato de zinc de 0,270 gramos por litro. El empleo de la glicerina obedece al deseo de ensayar si su acción antiadsorbente resulta eficaz.

La muestra 15 está en las mismas condiciones que las anteriores, con la sola diferencia de peso.

La muestra núm. 16 se prepara en estas condiciones: En el vasito de precipitados, se vierten 6 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico del 25 %; el problema adicionado con 5 mls. de disolución de glicerina al 10 %, se vierte gota a gota sobre el mercurisulfocianuro; se efectúa agitación enérgica a motor y después se agregan en varias porciones, 2 mls. de la disolución de sulfato de zinc anteriormente citada. El precipitado aparece rápidamente, se deja reposar 6 horas a la temperatura ambiente en el laboratorio y como



siempre, se filtra rodeando el vasito de precipitados inmediatamente antes, con agua próxima a 0° C.

La muestra núm. 17 en las mismas condiciones que la 16, con la sola diferencia de peso.

Las valoraciones que siguen, se distinguen de las anteriores en que el líquido de lavado, es una disolución diluída del propio reactivo.

Muestra	Grs. de disolución	Grs. mercurisulfocianuro de cobalto obtenidos	Grs. de Co obtenidos	Grs. de Co teóricos	Error %
18	3,1298	0,5457	0,0654	0'0642	+ 1,86
19	4,2176	0,7356	0,0880	0'0864	+ 1,82

Condiciones.—La muestra núm. 19 se prepara vertiendo sobre 5 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 15 % que lleva mezclado 5 mls. de disolución de glicerina al 10 %, la disolución problema; las restantes condiciones son, las mismas que en la muestra núm. 14, con la excepción de que el líquido de lavado es una disolución al 1 % de mercurisulfocianuro sódico, lavando al final con agua destilada.

La muestra 18 está preparada en las mismas condiciones que la 19, con la sola diferencia de que el agua de lavado lleva un 0,2 % de mercurisulfocianuro sódico.

### Discusión del análisis

Los valores más aceptables se obtienen empleando como problema, una disolución cobaltosa con una concentración *aproximada* de 0,005 grs. de cobalto por ml. En cuanto al reactivo precipitante, no obstante la apreciación de CVALIER, parece indiferente el empleo del mercurisulfocianuro amónico, potásico o sódico, cuya concentración óptima es la que se recomienda para igual caso del zinc, que es aproximadamente de un 14 %.

La idea de emplear la glicerina, surgió de la siguiente observación: En el capítulo próximo, se describirá un método colorimétrico para el cobalto, utilizando el mercurisulfocianuro de cobalto disuelto en mezcla de alcohol metílico y sulfocianuro amónico, pero al añadir glicerina de la concentración que allí se indica, a esta disolución azul, el color se extingue, apareciendo sólo una débil tonalidad rosa. Este hecho parece ser debido a la formación de un complejo de cobalto y glicerina, de mayor estabilidad que el del sulfocianuro y el cobalto. Si esta hipótesis es acerta-



da y la causa de los errores por exceso de las gravimetrías con mercurisulfocianuro de cobalto, se debe, entre otros motivos, al sulfocianuro de cobalto retenido por adsorción, nada más lógico que emplear la glicerina para inhibir la formación de este compuesto y favorecer la formación de un precipitado de composición más uniforme.

Los resultados obtenidos en las gravimetrías núms. 14 y 15 y en los que se darán en las colorimetrías de las mezclas de sales de cobre y de cobalto, así como de las de cobalto y hierro, en las que utiliza la glicerina, indican lo probable de esta explicación.

Con el mismo fin de evitar la adsorción en lo posible, se ha efectuado también la precipitación en medio sulfúrico, por el hecho de que con un pH bajo, aquella se dificulta; la práctica de hervir el precipitado obedece a la misma finalidad. Sin embargo, ni aumentando la acidez ni hirviendo el precipitado, se logró mejorar de modo notable los resultados obtenidos.

Los valores defectuosos de la muestra núm. 3 son debidos a la acción disolvente de la acetona, de la que se emplea un volumen de 5 mls. para lavar el precipitado.

Por el sólo hecho de invertir el orden de precipitación añadiendo el problema sobre el reactivo precipitante y no a la inversa, aparecen errores por defecto, en la muestras 16 y 17, lo que prueba que la contaminación del precipitado depende como es lógico de las circunstancias de precipitación.

La cantidad total de cobalto en el problema debe ser del orden de los 100-150 mgs, a cuya cantidad corresponde la de 1-1,5 grs. de mercurisulfocianuro de cobalto. La solubilidad de la especie mercurisulfocianuro de cobalto, ya es de 45 mgs, por 100 grs. de agua, a la temperatura de 10° y los errores debidos a esta causa, serían por defecto, del orden aproximado del 2 %; cuando lo son por exceso, se debe a la compensación por sustancias extrañas adsorbidas.

Como ya se dijo, se han hecho también determinaciones por el método clásico del alfa-nitroso-beta-naftol, sirviendo siempre las valoraciones electrolíticas como método de contraste.

Se ha podido confirmar así, las graves objeciones que a este método han sido hechas por autores como CLOWES y COLEMAN, quienes en su obra «Análisis Químico Cuantitativo», pág. 74, dicen textualmente al referirse a este método: «En ningún caso tiene interés pesar el precipitado primitivo, después de desecado a baja temperatura, puesto que la sal compleja  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3$ , al precipitar arrastra casi siempre considerable cantidad del reactivo precipitante».

Para verificar este análisis, se han seguido las instrucciones dadas en



la obra clásica de análisis químico «Analyse der Metalle» (pág. 188): «La disolución débilmente acidulada con ácido nítrico, se adiciona con 10 gotas de perhidrol del 40 % y se alcaliniza débilmente (papel de pH) con solución recién preparada de NaOH al 20 %; el precipitado se disuelve después en 30 mls. de ácido acético glacial, siendo necesario calentar para disolver completamente el precipitado; se agregan 200 mls. de agua hirviente y después, también en caliente, 30 mls. del reactivo, solución acética de alfa-nitroso-beta-naftol; el precipitado se mantiene en digestión en un baño de maría a unos 60°-70° por tiempo de una hora y se filtra con crisol de placa de vidrio, desecándose en la estufa a 130°. El peso del precipitado, multiplicado por el factor 0,09645 da el cobalto en el problema».

A continuación, en la tabla XV, se dan los valores que hemos obtenido en cinco gravimetrías, utilizando este reactivo precipitante.

TABLA XV

Grs. disolución nitrato cobaltoso	Grs. de precipi- tado obtenidos	Grs. de Co obtenidos	Grs. de Co teóricos	Error %
0,9882	0,2240	0,0215	0,0206	+ 4,36
2,0914	0,4615	0,0443	0,0430	+ 3,0
3,1230	0,6813	0,0657	0,0640	+ 2,6
2 ml.	0,3490	0,0335	0,0325	+ 3,1
2 ml.	0,3542	0,0340	0,0325	+ 4,3

## VII

### COLORIMETRÍAS DE COBALTO UTILIZANDO EL MERCURISULFOCIANURO DE COBALTO

Las condiciones de los métodos gravimétricos estudiadas en los capítulos anteriores, tienen su máximo interés, cuando se les utiliza como método de separación del cobalto de los elementos que le acompañan. Con miras a la dosificación colorimétrica posterior del mercurisulfocianuro de cobalto, este precipitado se disuelve en presencia de sulfocianuro amónico, con distintos disolventes, originándose medios susceptibles de ser empleados en colorimetría.

KORENMAN y LYSENKO (23), utilizaron antes el conocido método de la colorimetría de precipitados, tanto para la dosificación del cobalto, como para determinar el cobre, comparando la intensidad de color de un precipitado de mercurisulfocianuro de zinc que se forma junto con el problema, con el obtenido con el mercurisulfocianuro de zinc, coprecipitado con disoluciones de cobre y cobalto de valores conocidos. Nosotros empleamos el precipitado azul de mercurisulfocianuro de cobalto, el cual fué obtenido en las condiciones óptimas de precipitación, deducidas de nuestro estudio anterior, que aseguraran la máxima insolubilidad y pureza de la especie. El precipitado de mercurisulfocianuro de cobalto, se disolvió en una primera serie de ensayos, en una mezcla de sulfocianuro amónico y acetona. Después nos decidimos definitivamente por una disolución de sulfocianuro amónico y alcohol metílico, pues esta última sustancia ofrece la ventaja de su mayor temperatura de ebullición, evitándose con esto los errores debidos a la evaporación, durante las operaciones en el colorímetro.

La mezcla que ha dado mejores resultados, fué la de alcohol metílico con disolución de sulfocianuro amónico del 30 %, mezclados a volúme-



nes iguales. En este y en los ensayos colorimétricos que después se describen, hemos utilizado un fotolorímetro ETCO, previamente corregido de algunos de sus numerosos defectos.

En tales condiciones, preparamos una serie de muestras de nitrato cobaltoso, de concentración en cobalto conocida y de valores crecientes. Después de realizada la precipitación, bajo la forma de mercurisulfocianuro de cobalto en condiciones óptimas, se filtra con filtro de papel y después de lavado a la trompa con succión suave, se pasa a un matraz aforado de 50-100 mls., según la cantidad de mercurisulfocianuro de cobalto, por disolución en la mezcla (disolución de sulfocianuro amónico al 30 % y alcohol metílico), ya antes indicada y de la que emplean unos 30 mls; se enrasa finalmente con alcohol metílico.

El matraz se mantiene, durante la filtración, en agua fría, próxima a 10°. Inútil es decir, que el alcohol metílico se recupera después por una sencilla destilación.

En la tabla XVI se expresan los miligramos de cobalto, utilizados en las colorimetrías de este elemento y los valores de las extinciones %. Como se observa en la gráfica número 2, trazada con el cuadro de valores que sigue, el comportamiento de la disolución de mercurisulfocianuro de cobalto, se ajusta con bastante exactitud a la ley de Beer, entre los límites de 5,5 y 17 miligramos de cobalto por ml. de la disolución tipo.

TABLA XVI

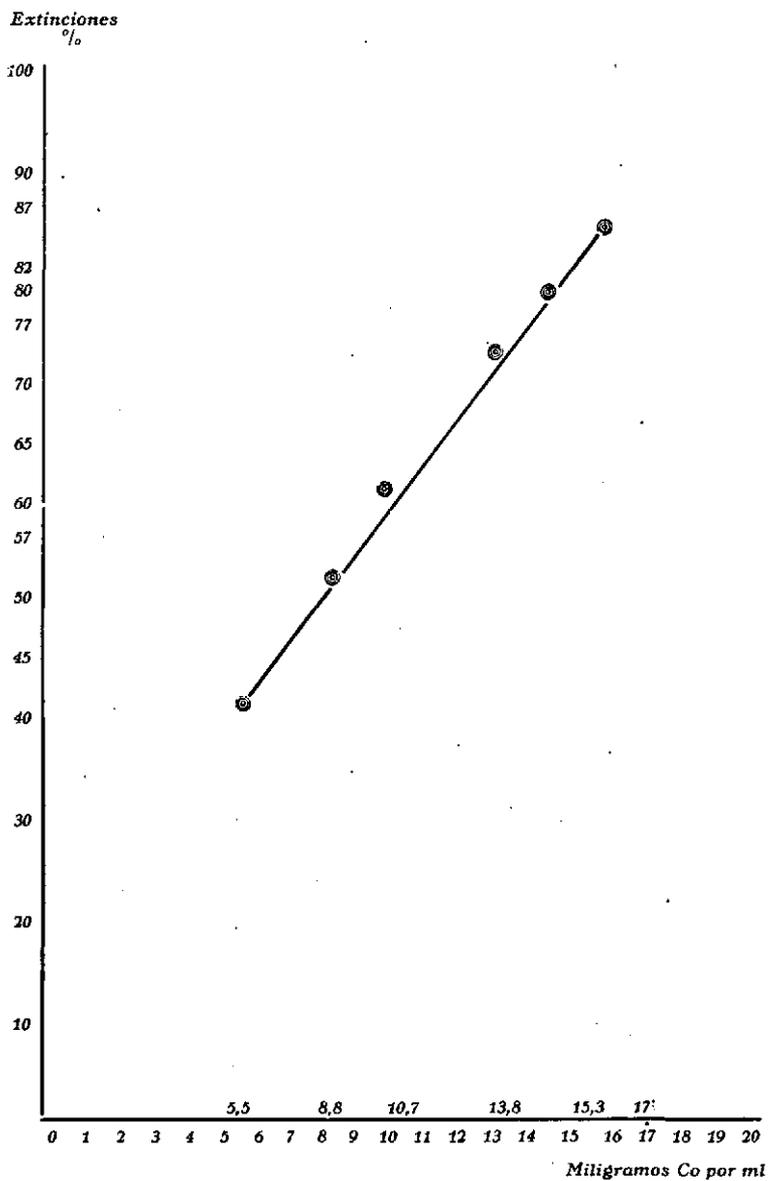
Muestra	Miligramos de cobalto por mls.	Extinciones %
1	5,5	45
2	8,8	57
3	10,7	65
4	13,8	77
5	15,3	82
6	17,0	87

Para valores inferiores a 5,5 mgs. y superiores a 17,0 mgs. de cobalto por ml. de disolución, se observa una desviación notable de la gráfica número 2, tanto mayor, cuanto mayor es la concentración del  $\text{Co}^{2-}$  de la disolución.

En la página siguiente figura la gráfica núm. 2 A, que representa los

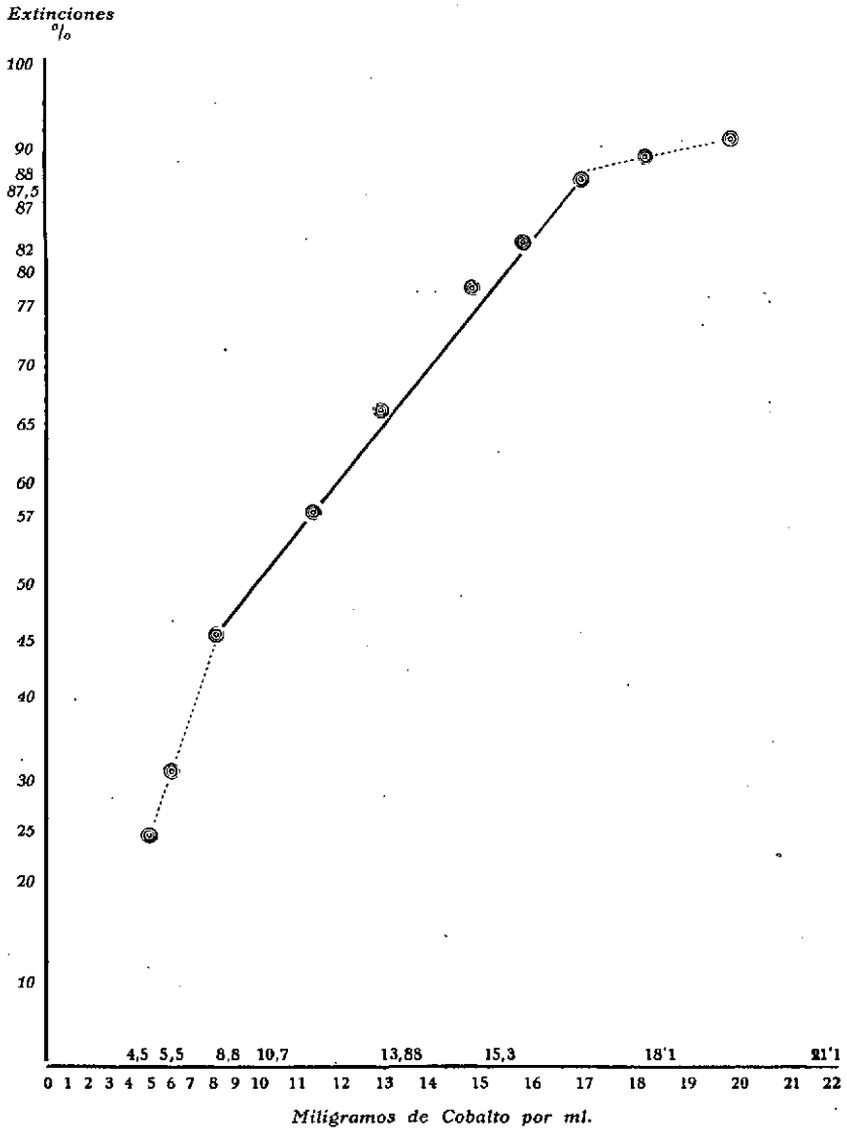
GRAFICA N.º 2a COLORIMETRIA

Co.



GRAFICA N.º 2b COLORIMETRIA

Co.



valores para los que la disolución de mercurisulfocianuro de cobalto cumple la ley de Beer y también la gráfica 2 B, en la que en línea de trazo continuo se reproduce la gráfica 2 A y en línea punteada, se representan los valores para los que deja de cumplirse la citada ley.

En el cuadro siguiente se dan los valores en los que la disolución de mercurisulfocianuro de cobalto deja de cumplir la ley de Beer.

Muestra	Miligramos de cobalto por mls.	Extinciones %
1	4,0	25,0
2	4,5	30,0
3	18,8	88,0
4	21,1	89,0

Como aplicación del método anterior, verificamos seis determinaciones colorimétricas, utilizando una disolución de acetato cobaltoso dosificada electrolíticamente, que 1 ml. contiene 11,8 mgs. de cobalto; de esta, en tres determinaciones utilizamos 1 ml. y en las otras tres utilizamos 1,3 mls., las que previamente transformadas en sulfato cobaltoso se precipitaron con disolución de mercurisulfocianuro sódico del 25 %, en las condiciones ya citadas; el mercurisulfocianuro de cobalto obtenido se disolvió en la mezcla de disolución de sulfocianuro amónico y alcohol metílico, siguiendo el mismo procedimiento que se empleó en la determinación de los valores para la construcción de la gráfica.

Los resultados obtenidos se expresan en el cuadro adjunto.

Muestra	Mgs. de Co puestas	Extinción media	Mgs. de Co encontrados	Error %
1	11,8	66,0	11,5	- 2,5
2	15,4	80,5	15,1	- 1,9

## VIII

### COLORIMETRÍAS DEL COBALTO EN PRESENCIA DE OTROS METALES Y SOBRE UN MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL HIERRO EN PRESENCIA DE COBALTO

Realizada la colorimetría del cobalto, procedía aplicar el método a algunos de los muchos casos de interés práctico en análisis químico y con carácter de iniciación, hemos procedido al estudio de la dosificación colorimétrica del cobalto en presencia del níquel, del hierro y del cobre. Aunque incidentalmente y por la relación que presenta con los métodos que empleamos, también se incluye el estudio de la dosificación colorimétrica del hierro en presencia del cobalto. Aunque las posibilidades analíticas son amplias, nos hemos visto en la imposibilidad de completar su estudio, a causa de las deficiencias técnicas del colorímetro que utilizamos.

#### **Colorimetría del cobalto en presencia del níquel**

La dosificación colorimétrica del cobalto, en presencia del níquel, sin previa separación de ellos, cuando la relación níquel: cobalto, pasa de ciertos valores, es un problema no enteramente resuelto aún en colorimetría. Por eso, la excelente dosificación colorimétrica del sulfocianuro cobaltoso, no es segura en tales condiciones, ni aún con los espectroabsorciones con monocromador, que emplean radiaciones de una anchura no superior a  $1.5 \text{ m}\mu$ .

Por tal motivo, le realización de colorimetrías rápidas de este tipo de mezclas, ofrece gran interés.

Careciendo de un reactivo seguro que permita la dosificación colorimétrica



métrica del cobalto, sin separarlo del níquel, caben dos soluciones analíticas; o una separación previa del níquel, con dimetilglioxima, por ejemplo, o también separar el cobalto como mercurisulfocianuro de cobalto en presencia de níquel, inhibiendo la coprecipitación del mercurisulfocianuro de níquel.

Es sabido que el níquel no precipita con los mercurisulfocianuros alcalinos, a menos que se encuentre en grandes concentraciones; sin embargo, si el níquel se encuentra en presencia del zinc, cobalto, etc., la precipitación de estos últimos induce en mayor o menos escala, a la del níquel, pudiéndose llegar hasta la formación de cristales mixtos.

Para realizar la inhibición, hemos ensayado diversas sustancias, como el ácido tartárico, el ácido cítrico, oxálico. Los mejores resultados los hemos conseguido con el ácido oxálico; sin embargo, este ácido también inhibe la precipitación del mercurisulfocianuro de cobalto, pero la presencia de los iones  $Zn^{2+}$ , rompe la inhibición en el caso del cobalto, comparado con el níquel, en un grado tal, que permite la separación y colorimetría subsiguiente, en las condiciones que hemos estudiado.

La tabla de valores núm. XVII, indica el comportamiento del cobalto al precipitarlo según este procedimiento en presencia de cantidades variables de níquel y de ácido oxálico.

TABLA XVII

Muestra	Mgs. de Ni	Ml. de ac. oxálico	Mgs. de Co puestos	Mgs. de Co encontrados	Error %
1. <sup>a</sup>	7	1	19,3	17,1	- 11,3
2. <sup>a</sup>	5	0,5	14,8	13,5	- 8,7
3. <sup>a</sup>	6	5 gotas	12,2	11,72	- 3,9
4. <sup>a</sup>	4	3 gotas	9,2	8,9	- 3,2

Por los valores anteriores, deducimos que el mínimo de error se observa en la muestra núm. 4, cuando las cantidades de cobalto y níquel están en la proporción del 56'6 y 54'4 % respectivamente. En este caso, la cantidad de ácido oxálico más conveniente fué de tres gotas, que equivale aproximadamente a unos 15 mgs. de ácido oxálico. Mayores cantidades de ácido oxálico, inhiben también al cobalto, y son causantes de que la

precipitación no sea completa; es lo que se observa en los valores de las muestras 1, 2 y 3.

En resumen, se pueden efectuar dosificaciones colorimétricas del cobalto en presencia de níquel, con error menor del 4 %, cuando la cantidad de níquel no es superior al 45 %. Las concentraciones absolutas del cobalto en las muestras, habrán de ser las incluidas entre los valores límites marcados en el estudio de la dosificación colorimétrica del cobalto, cuando este está solo, de que ya nos ocupamos en el capítulo anterior. A tal mezcla, deberá añadirse una gota de una disolución de ácido oxálico al 10 %, por cada milígramo de níquel, y 1 ml. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 % por cada 10 mgs. de cobalto; habrá de agregarse una gota de disolución de sulfato de zinc al 10 % con lo que la precipitación será completa; se filtrará, después de enfriar la suspensión del precipitado, dejándole sedimentar una hora; a continuación, y después de lavarlo con agua enfriada, se disuelve el precipitado en la mezcla de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % y alcohol metílico, de que ya hemos hablado, completando con alcohol metílico, hasta el enrase, en matraz aforado de 50 mls.

### **Colorimetrías del cobalto en presencia de hierro**

Al igual que el níquel, tampoco el hierro precipita con los mercurisulfocianuros alcalinos, aunque la precipitación del hierro, puede ser inducida en mayor o menor escala, por la de los mercurisulfocianuros de zinc y de cobalto.

La determinación colorimétrica de mucho cobalto, en presencia de pequeñas cantidades de hierro, ha sido estudiada muy recientemente por PONOMAREW (24), quien resuelve el problema, inhibiendo el hierro con ácido cítrico durante la precipitación del mercurisulfocianuro de cobalto, la que realiza con mercurisulfocianuro sódico y potásico, en presencia del zinc. Dicho autor, disuelve el mercurisulfocianuro de cobalto obtenido, en una mezcla de acetona y sulfocianuro sódico o potásico, para realizar la colorimetría del metal.

Nosotros hemos utilizado la mezcla de alcohol metílico (en vez de acetona) y disolución de sulfocianuro amónico, por su menor tensión de vapor.

Nos servimos del ácido oxálico, como inhibidor del hierro; y en fin, lavamos el precipitado obtenido, con disolución muy diluída de fluoruro sódico.



A continuación expresamos los resultados obtenidos en diversos análisis.

1.º A una muestra que contiene disolución de nitrato cobaltoso ( $13,9 \cdot 10^{-3}$  grs. de Co), se le adiciona disolución de sal férrica ( $6,6 \cdot 10^{-3}$  grs. de hierro). La proporción de cobalto, es pues 200 veces superior a la del hierro. Para inhibir al hierro, se agregan a la mezcla anterior, 5 gotas de disolución de ácido oxálico al 5 %, y se precipitó después con 2 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 %, añadiendo 2 gotas de disolución de sulfato de zinc al 10 %, para completar la precipitación. Se lavó el precipitado obtenido, con 5 mls. de disolución de fluoruro sódico al 2 % y después con agua fría, de la que se empleó un total de 10 mls.

El precipitado se disuelve en 7,5 mls. de disolución acuosa de sulfocianuro amónico al 30 % y se completó en matraz aforado hasta 50 mls., con alcohol metílico.

Como el cobalto puesto fué  $13,9 \cdot 10^{-3}$  grs. y el encontrado, según la determinación colorimétrica fué  $13,18 \cdot 10^{-3}$  grms. el error es de  $-5,1$  %.

2.º A una muestra de la disolución de nitrato cobaltoso, que contiene  $9,9 \cdot 10^{-3}$  grs. de cobalto, se le adiciona disolución de sal férrica ( $6,6 \cdot 10^{-3}$  grs. de hierro); es decir, la cantidad de cobalto es ahora 150 veces superior a la del hierro; no se inhibe el hierro con disolución de ácido oxálico, sino que la precipitación se hace con 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 %, añadiendo además 2 gotas de disolución de sulfato de zinc al 10 %, que se agregan después de iniciada la precipitación; se deja reposar de 5 a 6 horas, se lava con disolución de fluoruro sódico al 0,5 %, de la que se emplean 5 mls. y después con agua fría (unos 10 mls.); se pasa a un matraz aforado de 50 mls., por disolución en la mezcla de 7,5 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % con alcohol metílico.

La cantidad de cobalto puesta fué de  $9,9 \cdot 10^{-3}$  grs.; la cantidad de cobalto encontrada, según el análisis colorimétrico fué de  $9,7 \cdot 10^{-3}$  grs.; el error es aproximadamente de un 2 %.

Creemos fundadamente, que el método dará en estas condiciones resultados excelentes, cuando se opere con un buen fotocolorímetro.

Así pues, puede dosificarse coloriméricamente el cobalto, como mercurisulfocianuro de cobalto en presencia de hierro, cuando este último está en cantidad no superior al 1 % y los errores producidos son inferiores a un 3 %. Conviene que la cantidad de cobalto sea del orden de  $1 \cdot 10^{-3}$  grs. por ml.; que la precipitación se haga con 2 gotas de disolución de sulfato de zinc al 10 % y 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico del 25 %; filtrando en frío, lavando con 5 mls. de disolución de fluoruro sódico al 0,5 % y después con agua fría de la que se



emplean 10 mls. El precipitado se disolverá en 7,5 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 %, más igual volumen de alcohol metílico; enrasando finalmente con este reactivo hasta 50 mls.

### Colorimetría del hierro en presencia de cobalto

Puede ocurrir que el hierro se encuentre en exceso y entonces cabe la solución de una separación previa empleando, por ejemplo, el método del acetato, o valorar directamente el hierro por colorimetría del sulfocianuro correspondiente, inhibiendo el color azul del sulfocianuro de cobalto.

A este procedimiento hemos llegado, después de comprobar, que el color azul del mercurisulfocianuro de cobalto disuelto en acetona o alcohol metílico y sulfocianuro amónico, queda inhibido por disolución de glicerina. Se ha podido comprobar, que 0,3 mgs. de cobalto al estado de sulfocianuro de cobalto, son inhibidos, por 1 ml. de disolución de glicerina al 20 % en peso.

Utilizando esta propiedad verificamos las siguientes dosificaciones colorimétricas, en las que se ha empleado como sal férrica, el sulfato de ferri-amonio.

1.º 5 mls. de la disolución férrica ( $2,8 \cdot 10^{-5}$  grs. de hierro), se le añaden 5 gotas de agua oxigenada al 10 %, se calienta para expulsar el exceso y después de enfriar, se vierte en matraz aforado de 50 mls. Se la adiciona 1 ml. de disolución de nitrato cobaltoso ( $4,2 \cdot 10^{-4}$  grs. de cobalto); la cantidad de cobalto, es pues 15 veces superior a la del hierro; se añaden 15 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % y 2 mls. de disolución de glicerina al 20 % y se enrasa a 50 mls. con alcohol metílico. La extinción por ciento correspondiente a este análisis, fué de 35,5. En una muestra testigo de hierro en las mismas condiciones, pero sin cobalto, la extinción % fué de 37. Diferencia: 1,5.

2.º En otro problema, se vierten 5 mls. de disolución de sal férrica, que contiene  $1,13 \cdot 10^{-3}$  grs. de hierro, como antes, se oxida en las mismas condiciones, se vierte en matraz aforado de 50 mls. y se adiciona 1 ml. de la disolución de nitrato cobaltoso ( $4,4 \cdot 10^{-4}$  grs. de cobalto); es decir, la cantidad de cobalto es aproximadamente el 30 % de la suma cobalto + hierro; se adicionan después, 15 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % y 2 mls. de disolución de glicerina al 20 %. La extinción % obtenida en nuestro fotocolorímetro para esta muestra, fué 36. Para una disolución testigo, de sal férrica, pero sin cobalto, la extinción fué de 37. Diferencia: 1.

3.º Finalmente, se preparó un tercer problema en qua la cantidad de



hierro era  $1,13 \cdot 10^{-3}$  grs. y la del cobalto,  $2,2 \cdot 10^{-4}$  grs., es decir, la proporción de cobalto es 16 % de la suma de cobalto + hierro. La extinción % obtenida en nuestro fotocolorímetro para este análisis, fué de 40,2, siendo 40,3 la de la disolución testigo con hierro solo.

Por consiguiente, se pueden determinar colorimétricamente, cantidades de hierro, con un contenido menor del 20 % en cobalto, empleando sulfocianuro amónico y utilizando la glicerina como inhibidor del cobalto, con error menor del 2 %, siendo las concentraciones de hierro, de un valor aproximado a  $1 \cdot 10^{-3}$  grs. por ml.; agregando 15 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % y un ml. de glicerina al 20 % por cada 0,3 mgs. de cobalto.

### Colorimetría de cobalto en presencia de cobre

También como iniciación, presentamos los primeros resultados obtenidos, en la dosificación colorimétrica del cobalto, en presencia de cobre, por el procedimiento de la separación de aquel como mercurisulfocianuro de cobalto.

Cuando el cobre se encuentra en presencia del cobalto, precipitan los dos conjuntamente, al agregar mercurisulfocianuro alcalino. Por consiguiente, para efectuar la precipitación del cobalto, será necesario inhibir al cobre.

Dos casos pueden presentarse: que la cantidad de cobre sea pequeña en relación a la de cobalto, o a la inversa.

Cuando la cantidad de cobre es pequeña, el procedimiento y los resultados analíticos obtenidos, son los que describimos a continuación:

1.º Un problema, con disolución de nitrato cobaltoso, que contiene  $10,7 \cdot 10^{-3}$  grs. de cobalto, se mezcla con una disolución de sulfato de cobre que contiene  $1 \cdot 10^{-3}$  grs. de cobre, es decir, la proporción de cobre es el 10 % de la suma de cobre + cobalto. A la mezcla anterior se adicionan 4 gotas de disolución de ácido oxálico al 5 % y se trata con 1 ml. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 %; se deja sedimentar y se filtra como en los demás casos. El precipitado se disuelve con 7,5 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % más alcohol metílico, en volúmenes iguales; el volumen total, después de enrasar con alcohol metílico, fué de 50 mls.

El cobalto puesto en este problema fué  $10,7 \cdot 10^{-3}$  grs.; el cobalto encontrado por medio del análisis colorimétrico fué  $10,27 \cdot 10^{-3}$  grs.; el error -4 %.



2.º Un segundo problema, con disolución de nitrato cobaltoso, que contiene  $8,7 \cdot 10^{-3}$  grs. de cobalto, se mezcla con disolución de nitrato de cobre, que contiene  $0,6 \cdot 10^{-3}$  grs. de cobre (la proporción de cobre es de 7 % de la mezcla cobre+cobalto); se adicionan a la mezcla anterior, 3 gotas de disolución de ácido oxálico al 5 %, procediendo en lo demás, como en el caso anterior.

La cantidad de cobalto de la muestra anterior, fué  $8,7 \cdot 10^{-3}$  grs.; la cantidad de cobalto encontrada por el análisis colorimétrico, fué de 8,48.10 grs.; el error cometido igual a  $-2,5$  %.

Por consiguiente, se puede determinar colorimétricamente el cobalto, con menos del 7 % de cobre, siendo la cantidad absoluta de cobalto por ml., la comprendida entre los valores óptimos de la gráfica 2 A.

La inhibición del cobre se realiza con una gota de disolución de ácido oxálico al 5 %, por cada 0,2 mgs. de cobre; se precipita con disolución de mercurisulfocianuro sódico del 25 %, de la que se emplean 2 mls. por cada 10 mgs. de cobalto; se lava en frío el precipitado obtenido, el que habrá de disolverse en la ya citada mezcla de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % y alcohol metílico, enrasando finalmente en las mismas condiciones que en los casos anteriores; el error cometido es inferior al 3 %.

En los casos en que la relación cobre: cobalto, es mayor que la establecida anteriormente, no nos fué posible dosificar el cobalto por el método anterior.

El color del filtro empleado en todas las anteriores colorimetrías, fué el *anaranjado*.



## IX

### SOBRE UN METODO DE VALORACION COLORIMETRICA DEL COBRE, UTILIZANDO EL MERCURISULFOCIANURO DE COBRE Y SOBRE SU APLICACION AL ANALISIS DE ESTE ULTIMO, CUANDO SE ENCUENTRA EN PRESENCIA DEL COBALTO

Al igual que el cobalto, el cobre también precipita con los mercurisulfocianuros, dando un precipitado verde, que convenientemente disuelto, puede constituir el fundamento de un método de dosificación colorimétrica del cobre; también en este caso, la precipitación como mercurisulfocianuro metálico, tiende a la separación del cobre de otros iones metálicos, como operación previa a su dosificación colorimétrica.

Expondremos primeramente los resultados conseguidos en el estudio del procedimiento para la dosificación colorimétrica del cobre aislado, utilizando el precipitado de mercurisulfocianuro de cobre; pero haciendo resaltar que la principal aplicación va orientada a dosificar el cobre, en presencia de pequeñas cantidades de cobalto.

Muy recientemente, PARDOWA y WENGER (25) han realizado investigaciones sobre un método colorimétrico para el cobre, consistente en evaporar a sequedad la sal cúprica, tratándola después con disolución de sulfocianuro sódico o potásico, en acetona anhidra. El método es en general, menos sensible que el fundado en el empleo de la difenilcarbazona o en el del dietil-carbamato sódico, pero tiene la ventaja de la mayor rapidez y de no exigir el ajuste del pH. Sin embargo, dicho procedimiento tiene el inconveniente de que el cobre ha de estar exento de cobalto, ya que la dosificación del cobre, tiene lugar bajo la forma de complejo con el sulfocianuro y la coloración azul del sulfocianuro de cobalto, interfiere la coloración del cobre. Además, dada la poca estabilidad de los complejos del cobre con los sulfocianuros en medio acuoso,



tienen que utilizar acetona absolutamente anhidra y la dosificación ha de realizarse en un tiempo corto y exactamente igual, para el problema y las disoluciones tipo.

Con el método que vamos a describir, se logra eliminar la mayor parte de estos inconvenientes. En efecto, primero no es necesario evaporar el problema a sequedad, porque la sal cúprica, no se disuelve directamente en sulfocianuro, sino que una vez diluida a la concentración más conveniente, se precipita el cobre al estado de mercurisulfocianuro cúprico, utilizando disolución de mercurisulfocianuro sódico, como reactivo precipitante y agregando además, unas gotas de disolución de sulfato de zinc, para acelerarla y que sea total. El precipitado, filtrado y lavado con disolución de mercurisulfocianuro sódico al 1 %, se disuelve en una mezcla que contiene sulfocianuro amónico al 30 %, disolución acuosa de glicerina 1-1 y alcohol metílico; tanto el matraz donde se realiza la dilución, como los tubos del fotocolorímetro, se sumergen en agua fría, a unos 10° aproximadamente, lográndose así una mayor estabilidad de la coloración. La glicerina, que a la concentración óptima en el volumen líquido total, que después indicamos, estabiliza perfectamente el complejo, a mayor dilución acuosa, actúa acelerando la acción reductora sobre el cupri-sulfocianuro, principalmente, si la temperatura ambiente no es baja; por tal motivo, se procede siempre al enfriamiento a 10° por lo menos, tanto del matraz aforado como de los tubos que se emplean para la colorimetría.

La gráfica núm. 3, que figura en la página siguiente, da idea del comportamiento del mercurisulfocianuro cúprico con el reactivo antes indicado, frente a la ley de Beer, y corresponde al cuadro de valores que se da a continuación. Según muestra esta gráfica, la zona de valores en que mejor se cumple la ley de Beer, abarca desde los 10 mgs. de cobre hasta los 30 mgs. por ml. de disolución problema.

Para el trazado de la gráfica, empleamos disolución de sulfato cúprico, valorada electrolíticamente, tal que un gramo de disolución contiene 8,9 mgs. de cobre.

El disolvente empleado para la transparencia 100 del fotocolorímetro, está formado por 15 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 %, más 30 mls. de glicerina 1:1 y alcohol metílico, hasta completar el volumen de 50 mls.. Este disolvente es el mismo que empleamos después para los distintos precipitados.

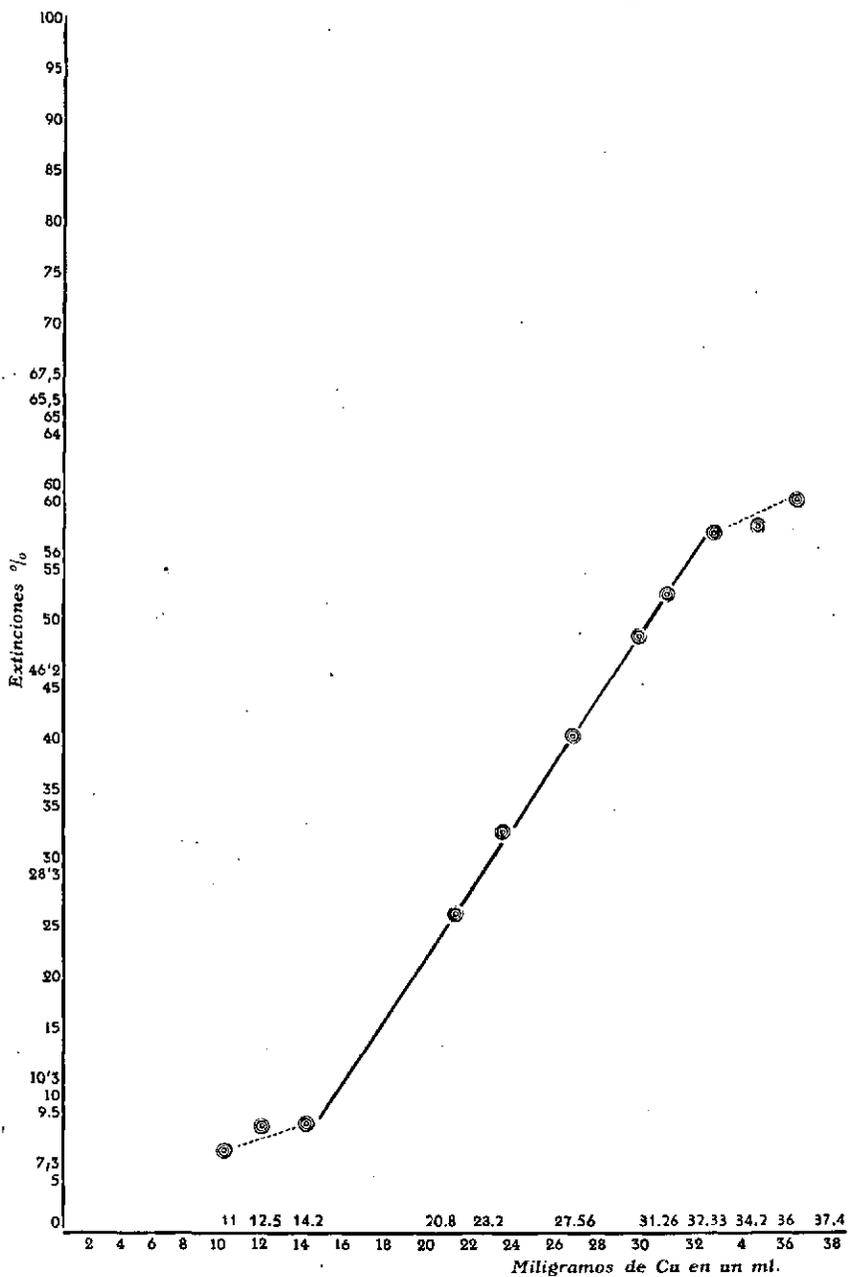
Como ejemplo aclaratorio, exponemos la técnica que hemos seguido en una determinación, para la gráfica del fotocolorímetro, que es la que se utiliza en todos los demás casos.

Peso de la disolución de sulfato de cobre = 1,5896 grs., que equivalen a 0,0142 mgrs. de cobre; sobre esta se vierte, dejando caer gota a gota



# GRAFICA N.º 3 COLORIMETRIA

Hg.



de una bureta, 2 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 %, se agita enérgicamente y al final se agregan dos gotas de disolución de sulfato de zinc al 10 % y se deja reposar unas 3 horas; se filtra suavemente a la trompa y el precipitado se lava con la menor cantidad posible de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 1 %. Se coloca el filtro con el precipitado, en un embudo sobre un matraz de 50 mls. y se vierte sobre él, una mezcla de 15 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 %, más 3 mls. de disolución de glicerina 1:1 y 20 mls. de alcohol metílico, se enrasa finalmente con alcohol metílico. Tanto el matraz como los tubos que se utilizan en el colorímetro, se colocan en agua fría próxima a 10°. La lectura debe hacerse antes de los 10 minutos que siguen a la disolución del mercurisulfocianuro precipitado, siguiendo siempre estas mismas indicaciones en todas las muestras que se analicen.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

Muestra	Miligramos de Cu por mls. de disolución	Extinción %
1	11	7,3
2	12,5	9,5
3	14,2	10,3
4	20,88	28,3
5	23,2	35,0
6	27,6	46,2
7	23,26	56,0
8	32,33	60,0
9	34,2	64,0
10	36,0	65,5
11	37,4	67,5

Como aplicación práctica del método, citaremos un análisis de cobre efectuado por nosotros, de una aleación cuya composición, determinada por los métodos clásicos y electrolítico, daba los siguientes resultados:

$$\text{Sn} = 50,25 \% \quad \text{Pb} = 45,1 \% \quad \text{Cu} = 4,6 \%$$

Se toma 1,2700 grs. de muestra, que se disuelven en agua regia, evaporando a sequedad; se adicionan 5 mls. de ácido nítrico 1:1, se agrega



agua destilada (unos 10 mls.) y se filtra a la trompa, lavando a continuación con la menor cantidad de agua destilada y caliente. El líquido filtrado se trata con 2 mls. de ácido sulfúrico 1:2 (\*) y se filtra lavando de nuevo con agua caliente. El segundo filtrado y las aguas de lavado, se llevan a un matraz de 50 mls. y se enrasa. Se toman 20 mls. de esta disolución, a la que se agregan 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 %; se adicionan después 2 gotas de disolución de sal de zinc al 10 %, se deja reposar dos horas, se filtra suavemente a la trompa y se lava dos veces con disolución de mercurisulfocianuro sódico al 1 %. El precipitado se pasa a un embudo sobre un matraz de 50 mls. rodeado de agua a 10° aproximadamente y sobre él se vierte una mezcla de 15 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 %, 3 mls. de disolución de glicerina 1:1 y el alcohol metílico necesario para completar el volumen hasta 50 mls. Se pasa al colorímetro y los resultados del análisis fueron:

Cobre % en la aleación. Valor electrofítico	Cobre % encontrado en la aleación, por colorimetría
4,6	4,43
Error %	
0,17	

### Colorimetría de cobre en presencia de cobalto

Respecto a la valoración del cobre por el método que nos ocupa, cuando se encuentra en presencia del cobalto, como veremos a continuación, sólo hemos logrado hasta ahora resolver el caso cuando la concentración en cobalto, referido a la suma cobalto+cobre, no es superior al 1 %.

Para efectuar la colorimetría del cobre en estas condiciones, utilizamos la propiedad, antes indicada, de la glicerina, de extinguir el color azul del cobalto-sulfocianuro. Ya indicamos, que 1 ml. de glicerina al 20 %, inhibe el color azul que 0,3 mgs. de cobalto originan con los iones  $SCN^-$ . Los problemas ensayados y los resultados obtenidos, se detallan a continuación:

(\*) No es necesaria la eliminación absoluta del plomo.

Una disolución de 2,550 grs. de sulfato de cobre, que contiene 22,89 miligramos de cobre, según análisis electrolítico con 4 gotas de disolución de nitrato cobaltoso, que contienen 4 mgs. de cobalto, se precipitan con 2 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 % y agregando después 2 gotas de disolución de sulfato de zinc al 10 %. El precipitado es de un color verde-azulado por reflexión y los cristales vistos al microscopio, son verde amarillentos, de forma bacilar, apareciendo aisladamente entre ellos algún que otro cristal azul, lo que indica que en su mayoría son cristales mixtos de cobre y cobalto.

Al disolver en la mezcla de sulfocianuro, alcohol metílico y glicerina, en la cantidad recomendada para inhibir el color azul del sulfocianuro de cobalto, el color de la disolución resultante, no fué el color castaño correspondiente al cupri-sulfocianuro, sino un color verde-azulado que demuestra que no se logró la inhibición.

Para ser breves, citaremos los casos en que se consiguió tal inhibición.

Las condiciones óptimas correspondieron a los análisis de la muestra que sigue: 2 mls. de disolución de sulfato de cobre, que contienen 26,7 miligramos de cobre, puestos en presencia de disolución cobaltosa, conteniendo 0,2 mgs. de cobalto, se le agregó 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro sódico al 25 % y después 2 gotas de disolución de sulfato de zinc al 10 %; el aspecto del precipitado obtenido, es tanto macroscópicamente como microscópicamente el que corresponde al mercurisulfocianuro de cobre solo. El cobalto, sólo pudo ser retenido por adsorción en cantidad insignificante, puesto que adicionando al líquido filtrado 2 mls. más de disolución de mercurisulfocianuro sódico y otras 2 gotas de disolución de sulfato de zinc, aparece el precipitado azul, que corresponde a la reacción de KORENMAN. El precipitado de mercurisulfocianuro de cobre, se disuelve en una mezcla de 15 mls. de sulfocianuro amónico al 30 %, 1 ml. de disolución de glicerina al 20 % y alcohol metílico hasta completar el enrase de 50 mls.

Los resultados conseguidos en la dosificación colorimétrica, fueron los siguientes:

Mgs. de cobre puestos	Mgs. de cobre encontrados	Error %
26,7	26,0	— 3,0

Por consiguiente, se puede dosificar colorimétricamente el cobre en



presencia del cobalto, con tal que este último no exceda del 1 %, referido a cobalto+cobre, precipitando con 3 mls. de disolución de mercurisulfocianuro amónico al 25 %, por cada 10 mgs. de cobre en el problema, en presencia de 2 gotas de disolución de sulfato de zinc al 10 % y disolviendo el precipitado obtenido, en mezcla de 15 mls. de disolución de sulfocianuro amónico al 30 % y alcohol metílico, con 1 ml. de disolución de glicerina al 20 %, por cada 0,2 mgs. de cobalto y enrasando hasta 50 mls. El error cometido en este método de dosificación del cobre, es aproximadamente de un 3 %.

## X

### DETERMINACION COLORIMETRICA DEL MERCURIO, PREVIA SU PRECIPITACION COMO MERCURISULFOCIANURO DE COBALTO

Como la utilización del mercurisulfocianuro azul de cobalto nos dió buenos resultados para la colorimetría de este metal, era lógico pensar en el empleo de dicha especie para proceder inversamente, a la dosificación colorimétrica del mercurio.

Sin embargo, no hay que perder de vista que el peso del mercurio en el complejo, guarda con el cobalto la relación de 4: 1 aproximadamente. Según la curva de la figura 2 A, en el límite en que deja de cumplirse para el cobalto, la ley de Beer, la cantidad de mercurio es ya del orden de los 40-50 mgs. por cada ml., y con estas concentraciones de mercurio, el método colorimétrico no ofrece sobre el gravimétrico, otras ventajas que las de la rapidez.

Afortunadamente, si bien a concentraciones superiores al límite anterior, no es factible proceder, en cambio para pequeñas concentraciones de mercurio, del orden del 1-10 mgs. por ml. se cumple bien la ley de Beer; la verdadera dificultad técnica, bastante importante por cierto, radica en que a tan pequeñas concentraciones, la cantidad de precipitado formado es muy pequeña y de manejo poco fácil; por otra parte, con tales cantidades, se roza también los límites de solubilidad del mercurisulfocianuro de cobalto, por pequeño que sea el volumen del líquido en que haya de formarse. Nosotros hemos resuelto la dificultad del siguiente modo:

Cuando la concentración del mercurio es menor que 5 mgs. por ml., se vierte el problema en un vasito pesasustancias, agregando una cantidad de sulfocianuro sódico, que corresponda aproximadamente, al valor



estequiométrico necesario para transformar los iones  $\text{Hg}^{2+}$ , en iones  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ; se concentra a baño de maría, para reducir el volumen final aproximadamente a 1 ml.; se le añade después la mezcla de iones cobalto y zinc, en la cantidad conveniente, que después aconsejaremos, y se agitará fuertemente con una varilla, con lo que el precipitado se formará bien y en tiempo de unos minutos. Conviene rodear el vasito de precipitados con agua fría, dejándolo en reposo, durante 3 horas aproximadamente y se succionará a la trompa suavemente, lavándolo con la menor cantidad posible de disolución acuosa y fría de sulfocianuro sódico al 1 %.

Los resultados obtenidos en determinaciones colorimétricas, partiendo de distintas disoluciones de sulfato mercúrico, de concentración conocida, son los siguientes:

TABLA XIX

Mls. empleados de disolución problema	Mgs. de mercurio por mls. de disolución problema	Extinción %
0,5	2,37	7,7
1,0	4,75	13,2
2,0	9,5	26,2
3,0	14,25	38,5
4,0	19,0	49,8
5,0	23,75	61,5
6,0	27,5	66,3
6,7	32,0	70,5
8,0	37,5	76,5

La gráfica núm. 4, que figura en la página siguiente, está construída con los valores que se indican en el cuadro anterior, y en línea de trazo continuo, están representados los valores en que se cumple la ley de Beer, y en línea punteada, los valores que es desvían de dicha ley, de una manera notable. Los límites entre los que se cumple la citada ley de Beer son: 2,37 y 27,5 mgs. por ml. de disolución problema.

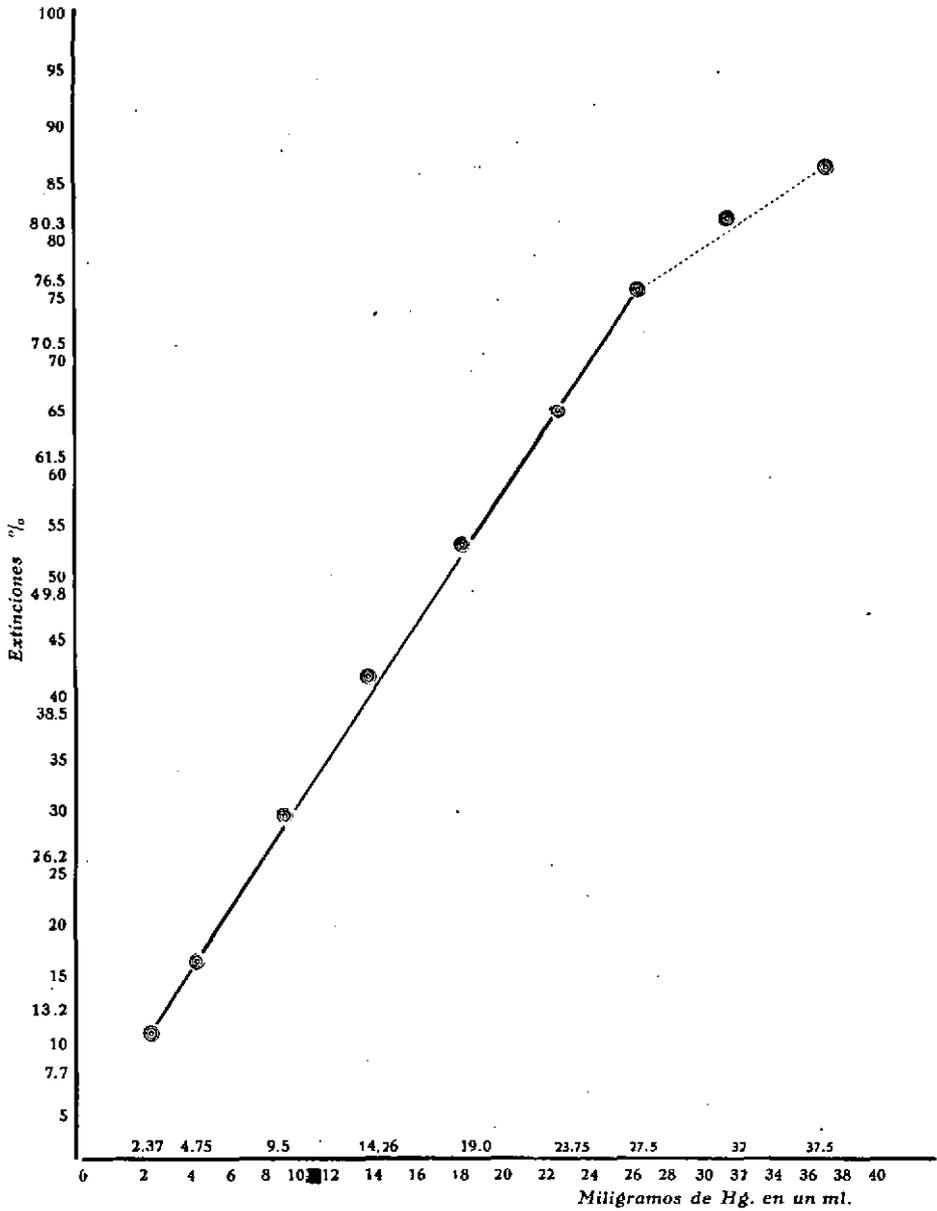
El color del filtro empleado en esta colorimetría es el anaranjado.

En resumen, la técnica que deberá seguirse es la que detallamos a continuación:

En un pesasustancias se ponen 2-5 mls. de la disolución de sal mercú-

GRAFICA N.º 5 COLORIMETRIA

Hg.



rica (nitrato o sulfato mercúrico) que ha de valorarse, conteniendo de 2,5 a 27 mgs. de mercurio por ml. Se pasa a un vaso, donde se le adicionan 2 mls. de disolución de sulfocianuro amónico de 0,2 a 3,6 %; se concentra en baño de maría, hasta que quede aproximadamente 1 ml. y después de enfriar, se agregan desde 6 gotas a 7 mls. de una disolución de nitrato de cobalto que contenga 2 mgs. de cobalto por ml. y últimamente, 1 ml. de disolución de sulfato de zinc, de 0,03 %. Se agita, con lo que aparece rápidamente el precipitado azul de mercurisulfocianuro de cobalto; se deja en reposo durante unas 3 horas aproximadamente, se filtra suavemente a la trompa, lavando con disolución de sulfocianuro sódico al 1 %; se coloca el filtro sobre un matraz aforado de 50 mls. y sobre él se vierte, la mezcla de sulfocianuro amónico al 30 % y alcohol metílico, varias veces recomendada, enrasándose finalmente con alcohol metílico. La coloración azul desarrollada es estable durante varias horas.



## CONCLUSIONES

1.º Se ha hecho un estudio sobre las mutaciones cristalinas de las formas que se obtienen por precipitación del mercurisulfocianuro de cadmio, dependiendo de las condiciones en que se verifica.

2.º Se ha conseguido aumentar los límites de miscibilidad de los mercurisulfocianuros de cadmio y cobre, con formación de especies mixtas de color violeta, sobre los valores dados por Straumanis.

3.º Se propone una explicación sobre el origen del color violeta de los mercurisulfocianuros mixtos de cadmio y cobre.

4.º Se ha hecho un estudio sobre las mutaciones cristalinas de las formas que se obtienen por precipitación del mercurisulfocianuro de cobalto, dependiendo de las condiciones de ésta.

5.º Se ha estudiado la dosificación gravimétrica del cadmio bajo la forma de mercurisulfocianuro de cadmio. Los resultados obtenidos no fueron aceptables.

6.º Se ha estudiado la dosificación gravimétrica del cobalto bajo la forma de mercurisulfocianuro de cobalto. Los resultados que han llegado a obtenerse hasta el presente, son ya aceptables; aunque el método aun es susceptible de perfeccionamiento.

7.º En relación con el análisis de las especies  $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  Cd y  $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  Co, se ha conseguido una buena separación cuantitativa del mercurio del otro metal, valorándole bajo la forma de sulfocianuro de la base de Millon. No podemos calificarlo de nuevo método de dosificación gravimétrica del mercurio, pues al tratar de aplicarlo a otros compuestos de mercurio que no sean mercurisulfocianuros, no se han obtenido buenos resultados

8.º Se ha efectuado con éxito, la determinación del  $\text{Co}^{2+}$ , previa su precipitación como mercurisulfocianuro en presencia del zinc, por vía colorimétrica.

9.º Se ha aplicado el método anterior a la determinación colorimétrica del mercurio.

10.º Se da cuenta de las primeras investigaciones realizadas en relación con las condiciones óptimas para la valoración colorimétrica del cobalto, en presencia de los iones  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , previa su precipitación como  $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Co}$ . Se han conseguido buenos resultados y la labos, que continúa, es bastante prometedora.

11.º Incidentalmente se ha logrado valorar colorimétricamente al ión  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia del cobalto, por el clásico procedimiento del sulfocianuro, inhibiendo los iones cobalto con glicerina, por un nuevo método.

12.º Se ha efectuado con éxito, la determinación colorimétrica del  $\text{Cu}^{2+}$ , previa su precipitación como mercurisulfocianuro en presencia de zinc.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) BEHERENS P. D. C. KTEY., Mikrochemische Analyse (1921).  
BEHERENS, Rec. Trav. Chim. Pays. Bass (1891) 10-54.
- (2) MONTEQUI, Anal. Soc. Esp. de F. y Q. (1927) 25-52.
- (3) D. KRÜGER, W. BUSEN, E. TSCHURCH, Ber. 69 (1936) 1601-10  
D. KRÜGER, E. TSCHURCH, Ber. 74 (1941) 1378-86.
- (4 y 5) STRAUMANIS Y MANK, Zeits. anorg. Chem. (1937) 201-33.
- (6) F. SIERRA Y E. MONLLOR; V Reunión anual Real Soc. Esp. F. y Q. (1948).  
(7 8 y 9) VORLURG, COOPER, CLAYTON Y PEANK Ind. Chem. 10 (1938) 393-4. Brish. A. (1938) 472.
- (10) TRRADWEL; Química Analítica, II, pág. 143 y 167.
- (11) M. I. NICHOLS, C. O. WILITS; J. Amer. Chem. Coc. (1934) 56-769.
- (12) A. THIEL; Absolutkolorimetrie, pág. 80.
- (13) F BURRIEL Y F. PINO; Anal. Soc. Esp. F. y Q. (1945) 769.
- (14) B. V. J. CUVELIER; Z. Anal. Chem. (1935) 101-8.  
I. M. KORENMANN; Z. Anal. Chem. 95 (1933) 44-48.  
KRUMHOLTZ Y VÁZQUEZ SÁNCHEZ; Microchem. 15 (1934) 114.
- (15) M. STRAUMANIS Y W. STAHL; Z. physic. Chem. A. 193 (1943) 97-111.
- (16) y 17) E. MONLLOR; Tesis. Anales de la Universidad de Murcia (1945-46) 883.
- (18) L. M. KUHBERG, E. J. MATENKO; J. Gen. Chem. Russ., 10-2210 (1940) Chem. Zentr. (1941) 2-2049.
- AUGUSTI SELIM.; Gazz. Chim. Ital 64 (1934) 33-39.
- (19) ILISKI M. Y G. V. KNORRE; Ber. 18 (1885) 669.  
" " Z. Anal. Chem. 24 (1885) 267.  
" " Z. Agew. Chem. 6 (1893) 595.
- (20) FEILC. H. G. KAPULITZAS; Z. Anal. Chem. 82 (1930) 417.
- (21) CLOWES Y COLEMAN; Análisis Químico Cantitativo, 1946, pág. 74.
- (22) W. MELNIKOW; Betriebs. Lab. 8 (1939) 1172-74. Chem. Zentr. II (1941) 379.  
I SARUDIK Osterr. Chem. Zeit. 42 (1939) 297-8. Chem. Abstr. A. I (1939) 487.
- (23) KORENMANN, LYSENKO Y C. V. MARDUSCHENKO; Zavod. Lab. 6 (1937) 682-84.  
CUVELIER Z. Anal. Chem. (1934) 99-115.
- (24) V. D. PONOMAREW. SVERDLOVSK State Unión GeorKogo J. Gen. Chem. U. R. S. S. 15 (1945) 151-55.
- (25) D. XONAR, I. PAROWA, P. E. WENGER; Anal. Chim. Acta. 2 (1948) 30-35.

\* \* \*

Expreso mi agradecimiento al Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Sierra Jiménez, a quien debo la orientación y la colaboración personal en la



mayor parte de este trabajo, que fué tesis doctoral del autor, apadrinada por él; también quedo agradecido por su colaboración en la parte experimental, a los licenciados:

- D. Pedro Martínez Juárez.
- D. Angel Ortuño Martínez.
- D. Gerardo Guillén López.

*Laboratorio de Química Analítica*  
*Universidad de Murcia*

---