

Estudios analíticos mercurimétricos

POR EL

DR. JUAN ANTONIO SANCHEZ FERNANDEZ

Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias

OBJETO DEL TRABAJO

Es sabido, que los mejores resultados analíticos en volumetrías con indicadores de adsorción, se han conseguido con precipitados de haluros de plata, y con cloruro y bromuro mercurioso, debido, no sólo al fuerte poder adsorbente que manifiestan estos compuestos por su condición micelar, sino también a la presencia de los Ag^+ ó Hg_2^{+2} en la superficie de estas redes cristalinas, que son iones de un gran poder deformante sobre los colorantes retenidos. Pero, entre los dos grupos de haluros, hay también una gran diferencia; pues la intensidad de estos efectos con los primeros es aún mayor que con los segundos; así resulta, que se tienen con aquellos, indicaciones más exactas, virajes más intensos, se alcanzan diluciones mayores y se dispone de indicadores más ácido-resistentes. Por eso, y pese a que el nitrato de plata como valorante de haluros es más caro que el nitrato mercurioso, se efectúan aquellas determinaciones con preferencia a las mercurimetrías. A esto se debe también que el número de publicaciones relativas a estas últimas con indicadores de adsorción, sea incomparablemente menor que el de las argentométricas. Pero, en esa misma dificultad encontramos motivo que nos decidiera a ocuparnos de esta materia, animándonos a ello la idea de emplear indicadores del tipo básico, ya que aunque el número de los colorantes áci-



dos utilizados en las mercurimetrías de haluros (cloruro y bromuro) con Hg_2^{+2} no es considerable, la carencia es casi absoluta de la clase subrayada. Y fué así, como aplicamos a esta volumetría algunos de los sistemas indicadores básicos Fe^{+3} -base aromática, utilizados también en argentometría en nuestro mismo laboratorio.

Los resultados fueron plenamente satisfactorios en las determinaciones de Br^- y Cl^- por la vistosidad y sensibilidad, grado de dilución y precisión conseguidos. Además, cosa curiosa y poco frecuente, se comportaron respecto a los virajes según un mecanismo indicador del mismo tipo que la fenosafranina en argentometría; es decir, experimentando los cambios de color sobre la fase adsorbente, de la que nunca queda totalmente eliminado el colorante. No podemos, en cambio, congratularnos de haber conseguido una gran resistencia a la acidez, sobre todo con cloruros. De todas formas, no desmerece mucho a este respecto si se comparan con los mejores ya de antes conocidos.

Por otra parte, y sin salirnos del capítulo de mercurimetrías, resultaba también un dominio muy poco trabajado, el empleo de los indicadores de adsorción en las volumetrías de precipitación con el ión mercuríco; concretamente, las valoraciones con CNS^- que son las medidas de mayor interés. Cualquier problema de esta naturaleza que intentara emprenderse, necesitaría previamente salvar un escollo fundamental: la falta de dispersión micelar de la especie $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, que se caracteriza por cristalizar muy rápidamente desde el primer momento de su formación. Tal circunstancia, difícil de superar por la propia naturaleza del susodicho compuesto, fué en parte corregida haciendo al medio algo glicérico. Mas, de todas formas, pudo superarse la dificultad mordentando al precipitado con los propios iones CNS^- en exceso, que fácilmente quedan retenidos en su superficie, más por fuerzas químicas formadoras de iones $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$, que por una adsorción propiamente dicha. Cuando sobrepasado en la volumetría el p. e., llegan a formarse, originan con los Cu^{+2} y la bencidina, cuya mezcla se utiliza como indicador (sistema Cu^{+2} -bencidina) una laca de mercuritiocianato de cobre y bencidina que colorea en azul al precipitado, según una reacción ya conocida de gran sensibilidad.

Cuando terminada con éxito esta última labor, fracasó, en cambio, el empleo del sistema indicador Cu^{+2} -bencidina en las valoraciones inversas, es decir, en las de CNS^- con Hg^{+2} , se pensó en realizarlas con los otros sistemas indicadores Fe^{+3} -bencidina, Fe^{+3} -o-tolidina y Fe^{+3} -o-dianisidina. Efectivamente, bastaron pocos ensayos previos para comprobar que con tales indicadores era factible dicha mercurimetría; así como también de los Br^- , aun que con menor sensibilidad. Pudo com-



probarse también, que el funcionamiento de tales sistemas era similar al ya conocido de la difenilcarbazona.

Por otro lado, los trabajos de diversos investigadores, relativos a gravimetrías de Zn, Co y Cu que se realizan en nuestro propio laboratorio, y que pueden transformarse en volumetrías por un método indirecto, nos invitó a efectuar los análisis de las mezclas de $[\text{Hg}(\text{CNS})_2]^-$ y CNS^- por los procedimientos que acabamos de reseñar, cuya labor es previa. Este problema quedaba así dentro de nuestra propia órbita. Y para que la aplicación fuera completa, la realizamos para el cobalto, efectuando antes la precipitación del mismo en medio alcohólico-glicérico, en las condiciones más convenientes.

Finalmente, y dentro del campo de las mercurimetrías, completamos esta memoria con un estudio que hemos verificado sobre mercuri-acidimetrías de HgO. La determinación de HgO por el procedimiento de valorar acidimétricamente el álcali puesto en libertad al reaccionar aquel con haluros o tiosulfato, labor ya realizada por muchos científicos, tiene gran interés, sobre todo desde el punto de vista de la utilización de aquella sustancia pura en contrastar ácidos. Y en tal asunto, nos extrañó que se recomendara más bien el empleo de ioduro, bromuro o sulfocianuro, en dosis siempre altas, que el tiosulfato, producto más económico. Ello nos hizo revisar este último método, aunque utilizando dicho producto mezclado con bromuro y cloruro, y el rojo de metilo como indicador en lugar de la fenoltaleína. En estas condiciones, el gasto máximo de bromuro o cloruro no es superior a 4 gr. y esto para las muestras de 1,5 gr. de HgO; y no se necesitan más de 5 gr. de tiosulfato sódico para este límite extremo.

Creemos que esta revisión nos autoriza a aconsejar las mezclas $\text{NaCl-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y $\text{KBr-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como disolventes del HgO en las volumetrías expresadas, pues los análisis resultan precisos, se disminuye el error de carbónico y el coste del análisis, y se aumenta el intervalo permisible en las pesadas de HgO.



I

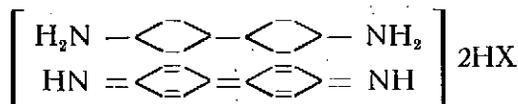
MERCURIMETRIAS DE IONES Hg_2^{+2} CON Cl^- Y CON Br^- , Y LOS INDICADORES DE ADSORCION, SISTEMAS Fe^{+3} -BENCIDINA, Fe^{+3} -o-TOLIDINA, y Fe^{+3} -o-DIANISIDINA

Como ya se dijo, la bibliografía es poco copiosa en indicadores de adsorción útiles para Cl^- y Br^- con Hg_2^{+2} , y a la inversa. KOLTHOFF presenta en su conocida obra (1) de análisis volumétrico algunos que son efectivamente los de mayor interés, y de los cuales hace la crítica siguiente: El *alizarinsulfonato sódico* (BURSTEIN) (2): apto para Br^- con Hg_2^{+2} , no a la inversa, ni de fácil percepción para disoluciones del orden 0,1 n. El *azul de bromofenol* y el *púrpura de bromocresol* (ZOMBORY) (3): poco perceptibles para cloruros, mejor para bromuros; el segundo no apto en la determinación del Hg_2^{+2} con Cl^- . El *rojo de clorofenol* y el *verde de bromocresol* (ZOMBORY y POLLAK) (4): poco sensibles, sobre todo para Cl^- con Hg_2^{+2} ; no muy convenientes para Hg_2^{+2} con Cl^- . El *azul de bromofenol* (KOLTHOFF y LARSON) (5): el mejor de todos los conocidos, pues es reversible con muy buen viraje; sólo apto para Cl^- hasta 0,04 n, y para Br^- hasta 0,01 n; resistencia hasta 0,2 n en nítrico, aunque debilitando los virajes. Pocos más han sido estudiados hasta el día. Muy recientemente MEHROTRA (6) ha señalado la utilidad de la *tetraiodofenolsulfonaftaleina*, y afirma que resiste más acidez que el azul de bromofenol. Todos estos indicadores son colorantes del tipo ácido.

Nosotros hemos empleado los colorantes que se obtienen por oxidación de la bencidina, de la o-tolidina y de la o-dianisidina, por los iones



Fe^{+3} . Como es sabido, la *o*-tolidina y la *o*-dianisidina originan derivados merquinoides de un tipo similar al siguiente que se obtiene con la ben-
cidina (7):



Con un oxidante cuyo potencial sea bajo, tal como los iones Fe^{+3} , se constituyen sistemas indicadores reversibles del tipo Fe^{+3} -base, que constituyen colorantes tipo básico, capaces de ser adsorbidos por el haluro mercurioso con arreglo al mecanismo clásico. Es decir, en las determinaciones de Br^- , y Cl^- , con Hg_2^{+2} , el colorante es adsorbido por el haluro mercurioso precipitado, comunicándole un color azul o azul verdoso; y llegado el p. e., vira bruscamente, y de una manera muy vistosa, a rosa o violeta, según el sistema indicador empleado. Es notable que los cambios se aprecian sobre la fase sólida, y que el ión Hg_2^{+2} , ya en exceso, sólo parcialmente devuelve el colorante al medio. Es decir, se comportan de una manera análoga a como lo hace la fenosafranina en argentometría. Y de igual modo que con este último colorante, son también completamente reversibles aquellos sistemas. Así pues, puede realizarse la volumetría procediendo también inversamente; o sea, valorando Hg_2^{+2} con Br^- y con Cl^- . En tal caso tienen lugar los mismos virajes, aunque en sentido contrario a como antes se indicó.

Los virajes son muy intensos y bruscos, y pueden realizarse las mercurimetrías a concentraciones que llegan a ser tan pequeñas como $n/1000$ en las determinaciones de bromuros, o $n/100$ en las volumetrías con cloruros. Los límites de dilución aventajan, pues, al azul de bromofenol, y los virajes resultan más sensibles y vistosos.

No podemos decir lo mismo respecto a resistencia a la acidez; el pH no puede ser inferior a 1,5 en los mejores casos (con bromuros), por lo que como ácido-resistentes resultan inferiores que el indicador de Kolthoff. Por ello, las determinaciones de Hg_2^{+2} en medios muy ácidos sólo se pueden conseguir con los indicadores que proponemos, añadiendo un exceso de haluro sobre el problema, neutralizar entonces, y valorar el exceso con Hg_2^{+2} . La neutralización no necesita de indicador especial, sino el mismo sistema indicador de la mercurimetría.

En fin, no queremos pasar por alto un hecho curioso: conviene buena luz natural, o la artificial de tubos blancos, para efectuar estas volumetrías, pues hay cierta influencia fotoquímica en la pureza y mayor intensidad de los cambios de coloración en los virajes.



(A)

DETERMINACIONES DE Br^- CON Hg_2^{+2} , Y A LA INVERSA

Se han hecho estas determinaciones con los tres sistemas Fe^{+3} -bencidina, Fe^{+3} -o-tolidina y Fe^{+3} -o-dianisidina. Para las disoluciones de mayor concentración, tanto de Br^- como de Hg_2^{+2} , es indiferente el empleo de cualquiera de los tres sistemas en las mercurimetrías. Para mayores diluciones, hasta $n/1000$, recomendamos el indicador Fe^{+3} -o-tolidina, pues aunque el Fe^{+3} -o-dianisidina es más ácido-resistente, los virajes del anterior son más sensibles.

También se aconseja el sistema Fe^{+3} -o-tolidina, tanto para las determinaciones de Hg_2^{+2} en medio ácido por el método de añadir un exceso de Br^- , neutralizar y valorar el exceso de Br^- con Hg_2^{+2} , como para las de Br^- por la medida del exceso de Hg_2^{+2} agregado.

Véanse a continuación las indicaciones y resultados numéricos:

PARTE EXPERIMENTAL**Reactivos utilizados**

Disoluciones de nitrato mercurioso.—Se preparó una disolución aproximadamente $n/10$ con la menor acidez nítrica posible, según el método que recomienda KÖLTHOFF (1). Para ello se toma algo más de la cantidad de nitrato mercurioso que se requiere estequiométricamente, triturándosele en cantidades de unos 3 gr. con porciones pequeñas de agua. Al conjunto se le añade 10-20 ml. de $\text{NO}_3\text{H } n$, y se diluye con agua hasta completar un litro, filtrando a continuación. A partir de esta disolución se prepararon otras por dilución, de concentración $n/100$ y $n/1000$. La adición de unas gotas de mercurio libre a todas ellas, evita la oxidación a sal mercuríca. La disolución $n/10$ utilizada en nuestras experiencias, contenía 1,874 gr. de Hg (I) por ciento, según contraste gravimétrico.

Disoluciones de bromuro potásico.—Se preparó una disolución $n/10$ por pesada del producto químicamente puro desecado a 150° . Las disoluciones $n/100$ y $n/1000$ se obtuvieron por dilución en matraz aforado.

Disolución de alumbre férrico.—Disolución acuosa al 1 % y al 4 %, según los casos. Conviene que sean recientes, pues no se añade acidez extraña.

Disoluciones alcohólico-acéticas de las bases aromáticas o-tolidina, bencidina y o-dianisidina.—Se disuelve cada una de dichas aminas en alcohol de 95° . La proporción es de 1 gr. de amina en una mezcla de 99 ml. de alcohol y 1 ml. de ácido acético glacial. Además de estas disoluciones al 1 %, se emplean también las de 0,1 % en o-tolidina.



Procedimiento

Valoración de Br^-

La disolución de bromuro colocada en un vaso, se diluye a unos 50 ml., 25 ml. o no se diluye, según se trate de problemas aproximadamente $n/10$, $n/100$ ó $n/1000$, respectivamente. A continuación se agrega la cantidad conveniente del sistema indicador Fe^{+3} -amina, por adición sucesiva de alumbre férrico y de la base. Para cantidades de 10 á 25 ml. de disolución $n/10$ de bromuro, la cantidad recomendable de indicador, es de 5 gotas de alumbre férrico al 4 % y 3 gotas de la base al 1 %.

Sistema Fe^{+3} -o-tolidina.—El colorante meriquinoide previamente originado por la acción de los Fe^{+3} sobre la o-tolidina, es de color verde algo azulado. En cuanto se forma precipitado de bromuro mercurioso, es adsorbido comunicándole color azul. Avanzando la determinación, el azul se debilita y empieza a colorearse el medio de verde amarillento, cambiando el color del precipitado, bruscamente, a rosa en el punto equivalente, siendo un viraje de gran sensibilidad.

Con este sistema indicador hemos valorado, además, disoluciones $n/100$ y $n/1000$ en bromuro. Las cantidades respectivas de indicador empleadas son: 3 gotas de alumbre férrico al 4 % y 5 gotas de tolidina al 0,1 %; y, 2 gotas de alumbre férrico al 4 % y 1 gota de o-tolidina de 0,1 %

Sistema Fe^{+3} -bencidina.—Los fenómenos que ocurren con este indicador son en todo semejantes a los del anterior, aunque menos intensos.

Sistema Fe^{+3} -o-dianisidina.—El colorante previo, de color pardo, se adsorbe en tono verde azulado por el precipitado de bromuro mercurioso, virando a violeta en el punto equivalente.

Valoración de Hg_2^{+2}

La disolución de sal mercuriosa se lleva a un volumen de 50 ml., 25 ml. o no se diluye, según sea $n/10$, $n/100$ o $n/1000$. A continuación se adiciona la cantidad conveniente de alumbre férrico y amina, valorando seguidamente.

Sistema Fe^{+3} -o-tolidina.—Para un volumen de problema entre 10 y 25 mls. de disolución $n/10$ de Hg_2^{+2} , se añadirán 3 gotas de alumbre férrico al 4 % y 2 gotas de o-tolidina al 1 %; 2 gotas de alumbre férrico al 4 % y 3 gotas de o-tolidina al 1 %, para cantidades de Hg_2^{+2} comprendidas, aproximadamente, entre 5 mls. de disolución $n/10$ y 10 mls. de $n/100$; y, finalmente, 2 gotas de alumbre férrico al 1 % y 1 gota de o-tolidina al 0,1 %, para cantidades de mercurio aún inferiores.

El color del precipitado vira de rosa a azul en el punto final.

Sistema Fe^{+3} -bencidina.—Las cantidades recomendables de este indicador, son prácticamente iguales a las empleadas en el anterior para cada concentración de problema. Los cambios de color son también semejantes.

Sistema Fe^{+3} -o-dianisidina.—Se añaden 10 gotas de o-dianisidina y 3 á 5 gotas de alumbre férrico al 4 %, por cada 25 mls. de disolución $n/10$ de nitrato mercurioso. En el punto equivalente, el color del precipitado de bromuro mercurioso, que es violeta por adsorción del colorante pardo formado por la acción de los Fe^{+3} sobre la o-dianisidina, vira a verde azulado.



A continuación se exponen los cuadros con los resultados analíticos obtenidos:

En la tabla I se encuentran los valores que resultan en la determinación de Br^- con nitrato mercurioso. Como se ve, los números conseguidos con los indicadores o-tolidina, bencidina, y o-dianisidina (exp. números 1 al 12) son perfectamente concordantes, y los errores muy pequeños.

De las disoluciones $n/100$ y $n/1000$ en Br^- , —exp. núms. 14 a 19—, sólo se presentan las determinaciones hechas con Fe^{+3} —o-tolidina, indicador que resulta el más conveniente para estas concentraciones.

La tabla II muestra los datos referentes a la valoración de Hg_2^{+2} con Br^- . Cuando la disolución de Hg_2^{+2} es del orden de $n/1000$, el reactivo bromuro no conviene que tenga una concentración inferior a la $n/100$, ya que entonces el viraje pierde precisión, y, aún así, no es tan definido como en disoluciones $n/10$. Esto da lugar a errores superiores a la unidad: exp. núms. 17 y 19.

La tabla III corresponde a las valoraciones de Hg_2^{+2} por el procedimiento de añadir un exceso de bromuro potásico, y determinación de este exceso con nitrato mercurioso. Los exp. de la tabla IV son también de determinaciones de Hg_2^{+2} por el mismo método que la III; pero se diferencian en que en la tabla IV están realizados en medios ácidos, los cuales se neutralizan con hidróxido potásico una vez añadido el exceso de bromuro. De indicador de la neutralización sirve el propio Fe^{+3} —o-tolidina, el cual comunica al precipitado de bromuro mercurioso un color gris azulado, cuando la acidez de la disolución ha disminuído suficientemente. Seguidamente se valora el exceso de Br^- con nitrato mercurioso, que hace virar a rosa el color del precipitado. La acidez del exp. núm. 4 de esta tabla IV, es aproximadamente $3n$ en HNO_3 .

Añadiendo a una disolución de bromuro un exceso de nitrato mercurioso y determinando el exceso con Br^- , se puede conseguir la valoración de bromuros con un indicador de los propuestos. A este método se refieren los valores numéricos de la tabla V.

En la tabla VI puede verse la resistencia a la acidez nítrica en las determinaciones de Br^- con Hg_2^{+2} ; y en la tabla VII, igual característica en la valoración inversa de Hg_2^{+2} con Br^- . Como puede observarse, es mayor la cantidad de HNO_3 permitida cuando se valora Br^- , que cuando lo es Hg_2^{+2} . En el primer caso, la acidez permisible es aproximadamente $0,06 n$ en HNO_3 ; siendo $0,02 n$ en el segundo. Con o-dianisidina la resistencia es mayor, pero el viraje poco definido. Estas determinaciones están realizadas adicionando $0,5$ mls. de nitrato potásico al 10% , el cual favorece el viraje en medios ácidos.



TABLA I

Exp. n.º	Indicador		Disolución de KBr puesto mls.	Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ gastado mls	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ hallado grs.	Diferencia grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre férrico 4 ‰ gotas	Disolución de o-tolidina 1 ‰ gotas						
			<u>n/10 f=1</u>	<u>n/10 f=0,9341</u>				
1	5	3	10	10,75	0,0799	0,0802	+0,0003	+0,3
2	»	»	15	16,10	0,1198	0,1202	+0,0004	+0,3
3	»	»	20	21,40	0,1598	0,1597	-0,0001	-0,1
4	»	»	25	26,75	0,1997	0,1996	-0,0001	-0,1
		<u>bencidina 1 ‰</u>						
5	5	3	10	10,80	0,0799	0,0806	+0,0007	+0,8
6	»	»	15	16,10	0,1198	0,1202	+0,0004	+0,3
7	»	»	20	21,40	0,1598	0,1597	-0,0001	-0,1
8	»	»	25	26,75	0,1997	0,1996	-0,0001	-0,1
		<u>o-dianisidina 1 ‰</u>						
9	5	2	10	10,75	0,0799	0,0802	+0,0003	+0,3
10	»	»	15	16,00	0,1198	0,1194	-0,0004	-0,3
11	»	»	20	21,35	0,1598	0,1593	-0,0005	-0,3
12	»	»	25	26,65	0,1997	0,1989	-0,0008	-0,4
		<u>o-tolidina 0,1 ‰</u>		<u>n/100 f=0,9341</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	
13	3	5	5	53,55	0,3995	0,3997	+0,0002	+0,1
			<u>n/100 f=1</u>					
14	3	5	20	21,40	0,1598	0,1597	-0,0001	-0,1
15	»	»	15	16,10	0,1198	0,1202	+0,0004	+0,3
16	»	»	10	10,75	0,0799	0,0802	+0,0003	+0,3
					<u>grs. x 109</u>	<u>grs. x 100</u>	<u>grs. x 100</u>	
17	2	1	5	5,35	0,3995	0,3996	+0,0001	+0,1
			<u>n/1000 f=1</u>					
18	»	»	20	2,15	0,1598	0,1600	+0,0002	+0,1
19	»	»	10	1,07	0,0799	0,0792	-0,0007	-0,8



TABLA II

Exp. n.º	Indicador		Disolución de Hg ₂ (NO ₃) ₂ puesto mls.	Disolución de KBr gastado mls.	Hg ₂ + ² puesto grs.	Hg ₂ + ³ hallado grs.	Diferencia grs	Error aprox. %
	Disolución de alumbre ferrico 4% gotas	Disolución de o-toli- dina 1% gotas						
			<u>n/10 f=0,9341</u>	<u>n/10 f=1</u>				
1	3	12	10	9,30	0,1874	0,1865	-0,0009	-0,5
2	»	»	15	13,95	0,2811	0,2798	-0,0013	-0,4
3	»	»	20	18,65	0,3748	0,3741	-0,0007	-0,1
4	»	»	25	23,30	0,4685	0,4673	-0,0012	-0,2
		<u>bencidina 1%</u>						
5	3	10	10	9,30	0,1874	0,1865	-0,0009	-0,5
6	»	»	15	14,00	0,2811	0,2808	-0,0003	-0,1
7	»	»	20	18,65	0,3748	0,3741	-0,0007	-0,1
8	»	»	25	23,30	0,4685	0,4673	-0,0012	-0,2
		<u>o-dianisidina 1%</u>						
9	»	10	10	9,30	0,1874	0,1865	-0,0009	-0,5
10	»	»	15	14,00	0,2811	0,2808	-0,0003	-0,1
11	»	»	20	18,70	0,3748	0,3751	+0,0003	+0,1
12	»	»	25	23,35	0,4685	0,4694	+0,0009	+0,2
		<u>o-tolidina 1%</u>		<u>n 100 f=1</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	
13	2	3	5	46,55	0,9370	0,9337	-0,0033	-0,3
			<u>n/100 f=0,9341</u>					
14	»	»	20	18,60	0,3748	0,3731	-0,0017	-0,4
15	»	»	15	13,95	0,2811	0,2798	-0,0013	-0,4
16	»	»	10	9,30	0,1874	0,1865	-0,0009	-0,5
17	1	1	5	4,60	0,0937	0,0922	-0,0015	-1,5
	<u>alumbre ferr. 1%</u>	<u>o-tolidina 0,1 %</u>	<u>n/1000 f=0,9341</u>		<u>grs. x 100</u>	<u>grs. x 100</u>	<u>grs. x 100</u>	
18	2	1	20	1,85	0,3748	0,3711	-0,0037	-0,9
19	»	»	10	0,92	0,1874	0,1845	-0,0029	-1,5



TABLA III

Exp. n.º	Indicador		Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ puesto mls.	Disolución de KBr puesto en exceso mls.	Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ gastado mls.	Disolución de KBr consumido por el proble- ma (por diferencia) mls.	Hg_2+^2 puesto grs.	Hg_2+^1 hallado grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre férico 4‰ gotas	Disolución de o-tolidi- na 1‰ gotas							
			$\frac{n}{10}$ f=0,9341	$\frac{n}{10}$ f=1	$\frac{n}{10}$ f=0,9341	$\frac{n}{10}$ f=1			
1	5	5	5	20	16,40	4,68	0,0937	0,0938	+0,1
2	»	»	10	»	11,45	9,31	0,1874	0,1867	+0,3
3	»	»	15	»	6,45	13,98	0,2811	0,2804	+0,2
4	»	»	20	»	$\frac{n}{100}$ 14,00	18,69	0,3748	0,3749	+0,1

TABLA IV

Exp. n.º	Indicador		NO_3H mls.	Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ puesto mls.	Disolu- ción de KBr puesto en exceso mls	Disolu- ción de $Hg_2(NO_3)_2$ gastado mls.	Disolu- ción de KBr consumi- do por el proble- ma mls.	Hg puesto grs.	Hg hallado grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre férico 4‰ gotas	Disolución de o-toli- dina 1‰ gotas								
			$\frac{n}{1}$	$\frac{n}{10}$ f=0,9341	$\frac{n}{10}$ f=1	$\frac{n}{10}$ f=0,9341	$\frac{n}{10}$ f=1			
1	5	5	10	10	20	11,35	9,40	0,1874	0,1885	+0,6
2	»	»	20	»	20	11,35	9,40	0,1874	0,1885	+0,6
3	»	»	40	»	20	11,40	9,35	0,1874	0,1875	+0,1
4	»	»	$\frac{2n}{1}$ 40	»	20	11,40	9,35	0,1874	0,1875	+0,1

TABLA V

Exp. n.º	Indicador		Disolución de KBr puesto mls.	Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ puesto exceso mls.	Disolu- ción de KBr gastado mls.	KBr consumido por el problema mls.	Br^- puesto grs. x 10	Br^- hallado grs. x 10	Error aprox. %
	Disolución de alumbre férico 4% gotas	Disolución de o-toli- dina 1 % gotas							
			n/10 f=1	n 10 f=0,9341	n 10 f=1	n/10 f=1			
1	3	10	5	20	13,65	5,03	0,3996	0,4020	+0,6
2	»	»	10	»	8,65	10,03	0,7992	0,8016	+0,3
3	»	»	15	»	3,70	14,98	1,1988	1,1970	-0,1

TABLA VI

Exp. n.º	Indicador		HNO_3 n 1 mls.	Disolución de KBr mls.	Disolu- ción de $Hg_2(NO_3)_2$ gastado mls.	Br^- puesto grs.	Br^- hallado grs.	Dif. grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre férico 4% gotas	Disolución de o-toli- dina 1 % gotas							
				n/10 f=1	n 10 f=0,9341				
1	5	3	0,5	10	10,70	0,0799	0,0798	-0,0001	-0,1
2	»	»	1	»	10,70	0,0799	0,0798	-0,0001	-0,1
3	»	»	2	»	10,70	0,0799	0,0798	-0,0001	-0,1
4	»	»	3	»	10,75	0,0799	0,0803	+0,0004	+0,5
5	»	»	3,5	»	10,75	0,0799	0,0803	+0,0004	+0,5
6	»	»	4	»	10,80	0,0799	0,0806	+0,0007	+0,8
7	»	»	3	»	16,00	0,1198	0,1193	-0,0005	-0,4
8	»	»	3	»	21,35	0,1598	0,1594	-0,0004	-0,3
9	»	»	3	»	26,75	0,1997	0,1996	-0,0001	-0,1



TABLA VII

Exp. n.º	Indicador		HNO ₃ n 1 mls.	Disolución	Disolu-	Hg ₂ + ² puesto grs.	Hg ₂ + ² hallado grs.	Diferencia grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre ferrico 4 ‰ gotas	Disolución de o-toli- dina 1 ‰ gotas		de Hg ₂ (NO ₃) ₂ puesto mls.	ción de KBr gastado mls.				
				<u>n,10</u> <u>f=0,9341</u>	<u>n 10 f=1</u>				
1	3	12	0,1	10	9,30	0,1874	0,1865	-0,0009	-0,5
2	»	»	0,5	»	9,30	0,1874	0,1865	-0,0009	-0,5
3	»	»	1	»	9,35	0,1874	0,1875	+0,0001	+0,1
4	»	»	1,5	»	9,35	0,1874	0,1875	+0,0001	+0,1
5	»	»	1	15	13,95	0,2811	0,2798	-0,0013	-0,4
6	»	»	1	20	18,65	0,3748	0,3741	-0,0007	-0,1

(B)

DETERMINACIONES DE Cl^- CON Hg_2^{+2} , Y A LA INVERSA

Prescindimos de presentar las determinaciones realizadas con el sistema Fe^{+3} -bencidina, por ser bastanté menos sensibles que las obtenidas con los sistemas indicadores Fe^{+3} -o-tolidina y Fe^{+3} -o-dianisidina.

En estas valoraciones, la adición de los Fe^{+3} se ha hecho en forma de nitrato férrico, además de la de alumbre férrico. Con nitrato férrico resultan muy brillantes los virajes cuando se valora Br^- con Hg_2^{+2} ; no es conveniente, en cambio, su uso en la determinación inversa, en la cual se debe utilizar el alumbre férrico.

Para las disoluciones de 0,1 n, tanto de Cl^- como de Hg_2^{+2} , es indiferente el empleo de cualquiera de los sistemas Fe^{+3} -o-tolidina ó Fe^{+3} -o-dianisidina, aunque siempre es aconsejable el primero. Para diluciones hasta n/1000, y para las volumetrías de retroceso, se recomienda como indicador Fe^{+3} -o-tolidina.

PARTE EXPERIMENTAL**Reactivos utilizados**

Disoluciones de nitrato mercurioso.—Se prepara una disolución aproximadamente n/10, por el procedimiento conocido. La que hemos usado tenía una riqueza en Hg (I) de 2,034 gr. por ciento, contrastada por gravimetría. Partiendo de ésta, se prepararon disoluciones n/100 y n/1000 por dilución en matraz aforado.

Disoluciones de cloruro sódico.—Se obtuvo una disolución n/10 por pesada del producto purísimo y seco. A partir de ella, y por dilución, se prepararon otras n/100 y n/1000.

Disoluciones de nitrato y alumbre férricos.—Disoluciones acuosas de nitrato y alumbre férricos, al 3 % y 4 % respectivamente, que deben ser recientes.

Disoluciones alcohólico-acéticas de o-tolidina y de o-dianisidina.—Obtenidas disolviendo 1 gr. de dichas aminas en 99 mls. de alcohol de 95°, y adicionando 1 ml. de ácido acético glacial.

Técnica utilizada*Valoración de Cl^-*

Sistemas Fe^{+3} -o-tolidina.—La disolución de cloruro se lleva a un volumen de 30 ó 40 mls. si se trata de disoluciones n/10; o no se diluye si es de menor concentración. Se añaden 5 gotas de alumbre férrico al 4 %, y 2 ó 3 gotas de disolución de o-tolidina por cada 10 mls. de disolución n/10 en Cl^- . O bien, 3 gotas de alumbre férrico de igual concentración y 1 gota de o-tolidina,



por cada 20 mls. de disolución n/100. Seguidamente se va adicionando la disolución de nitrato mercurioso, lentamente y con agitación. Los fenómenos que ocurren son los siguientes: por oxidación de la o-tolidina con los Fe^{+3} , se produce un colorante merquinoide verde en muy pocos segundos. Iniciada la valoración, y a las pocas gotas adicionadas de sal mercuriosa, el colorante es adsorbido en su totalidad por el precipitado de cloruro mercurioso, al que comunica un tono azul, quedando el medio decolorado. Ya avanzada la determinación, el precipitado va cambiando su color hacia un tono verde, y simultáneamente se colorea el medio de verde amarillento. El color del precipitado, debilitándose, pasa con brusquedad a rosa con cantidades de reactivo valorante de orden inferior a 0,05 mls., siendo este viraje el punto final. El líquido sobrenadante queda de color verde amarillento, lo que demuestra que el precipitado ha devuelto, parcialmente, al medio, el colorante adsorbido.

Sistema Fe^{+3} —o-dianisidina.—Con este sistema indicador, se emplean las mismas cantidades de sus componentes, que las indicadas en cada concentración de problemas para el sistema Fe^{+3} —o-tolidina. En este caso, el colorante merquinoide inicial es pardo violáceo, siendo adsorbido por el precipitado de cloruro mercurioso y comunicándole un tono verde, que gradualmente pasa a gris, y, en el punto final, a violeta. El viraje con este sistema es menos sensible que con el Fe^{+3} —o-tolidina, aunque resiste más la acidez nítrica.

Valoración de Hg_2^{+2}

Sistema Fe^{+3} —o-tolidina.—La disolución problema de nitrato mercurioso, se diluye a un volumen de unos 30 ó 40 mls. cuando sea n/10; no se diluye si es de concentración inferior. Se adiciona seguidamente 0,5 mls. de alumbre férrico y 3 á 5 gotas de o-tolidina, por cada 20 mls. de disolución n/10; o bien, 3 ó 4 gotas de alumbre férrico y 2 gotas de o-tolidina, por cada 20 mls. de disolución n/100.

El colorante merquinoide inicial se forma ahora más lentamente que cuando el medio era el de la valoración de cloruros, y presenta un color amarillo verdoso. Empezada la valoración, casi no se adsorbe el colorante en un principio, mostrando el precipitado de cloruro mercurioso un color blanco ligeramente rosado; el color rosa se intensifica fuertemente al acercarse al punto final, y, bruscamente, pasa a verde amarillento, color que puede llegar a ser azul con sólo incrementar la concentración en o-tolidina; este cambio indicado, es el punto final.

Sistema Fe^{+3} —o-dianisidina.—Para cada 20 mls. de disolución n/10, se añadirán 0,5 mls. de alumbre férrico y 6 ú 8 gotas de la disolución de o-dianisidina. El colorante merquinoide inicial es pardo violáceo, y se adsorbe en principio, por el precipitado de cloruro mercurioso, en color violeta pálido; este color se intensifica al aproximarse al final de la valoración, y vira bruscamente a gris, muy sensiblemente, en el punto final. No es recomendable el empleo de este indicador para disoluciones n/100 de Hg_2^{+2} .

Los cuadros que siguen exponen las determinaciones verificadas. En la tabla VIII se muestran los valores que resultan en la determinación de Cl^- en disoluciones n/10 y n/100 con Hg_2^{+2} , utilizando los indicado-



res Fe^{+3} —o-tolidina y Fe^{+3} —o-dianisidina. El sistema Fe^{+3} -bencidina tiene poca sensibilidad en esta volumetría.

Los resultados que se han obtenido en la volumetría de Hg_2^{+2} con Cl^- utilizando los mismos indicadores que en la tabla VIII, pueden verse en la tabla IX; y en la tabla X, los números correspondientes a la determinación, también de Hg_2^{+2} , pero aquí el procedimiento empleado es el de añadir un exceso de Cl^- , y valorar el exceso con nitrato mercurioso.

Este mismo método, pero tratándose de disoluciones muy ácidas de nitrato mercurioso, en las que se añade un exceso de Cl^- y entonces se neutraliza con hidróxido potásico, da lugar a errores superiores al 1%, pues el cloruro mercurioso es fácilmente descomponible por el hidróxido.

La acidez nítrica permitida en estas volumetrías es muy pequeña. La tabla XI es un resumen del estudio hecho para determinarla en el caso de dosificar cloruros con nitrato mercurioso. Utilizando de indicador Fe^{+3} —o-dianisidina, la disolución puede contener 3 mls. de HNO_3 en 50 mls. de disolución; lo que da una acidez 0,06 n en dicho ácido. Con o-tolidina la cantidad permitida del mismo ácido, es sólo de 0,2 mls. en 50 mls. de disolución, o sea, 0,004 n. Cuando se valora Hg_2^{+2} con Cl^- , la acidez permisible está prácticamente reducida a la que tiene libre la disolución de nitrato mercurioso.



TABLA VIII

Exp. n.º	Indicador		Disolución de NaCl puesto mls.	Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ gastado mls.	Cl^- puesto grs. x 10	Cl^- hallado grs. x 10	Diferencia grs. x 10	Error aprox. %
	Disolución de nitrato férico 3‰ gotas	Disolución de o-toli- dina 1‰ gotas						
			$\frac{n}{10}$ f=1	$\frac{n}{10}$ f=1,0139				
1	5	3	5	4,95	0,1773	0,1770	-0,0003	-0,2
2.	»	»	10	9,85	0,3546	0,3539	-0,0007	-0,2
3	»	»	20	19,65	0,7092	0,7063	-0,0029	-0,4
4	»	»	30	29,40	1,0598	1,0571	-0,0027	-0,2
			$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{100}$	grs. x 100	grs. x 100	grs. x 100	
5	3	1	10	9,85	0,3546	0,3539	-0,0007	-0,2
6	»	»	15	14,75	0,5319	0,5301	-0,0018	-0,3
7	»	»	20	19,65	0,7092	0,7063	-0,0029	-0,4
		o-diani- sidina 1‰	$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{10}$	grs. x 10	grs. x 10	grs. x 10	
8	5	3	5	4,90	0,1773	0,1762	-0,0011	-0,6
9	»	»	10	9,85	0,3546	0,3539	-0,0007	-0,2
10	»	»	20	19,65	0,7092	0,7063	-0,0029	-0,4
11	»	»	30	29,45	1,0598	1,0578	-0,0020	-0,2
			$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{100}$	grs. x 100	grs. x 100	grs. x 100	
12	3	2	10	9,85	0,3546	0,3539	-0,0007	-0,2
13	»	»	15	14,75	0,5319	0,5301	-0,0018	-0,3
14	»	»	20	19,60	0,7092	0,7046	-0,0046	-0,6

TABLA IX

Exp. n.º	Indicador		Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ puesto mls.	Disolución de NaCl gastado mls.	Hg_2^{+2} puesto grs	Hg_2^{+2} hallado grs	Diferencia grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre ferrico 4 ‰ gotas	Disolución de o-tol- idina 1 ‰ gotas						
			<u>n/10</u> f=1,0139	<u>n 10</u> f=1				
1	10	3	5	5,05	0,1017	0,1013	-0,0004	-0,4
2	»	»	10	10,10	0,2034	0,2026	-0,0008	-0,4
3	»	»	20	20,25	0,4068	0,4062	-0,0006	-0,1
4	»	»	30	30,50	0,6102	0,6118	+0,0016	+0,2
			<u>n/100</u>	<u>n 100</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	
5	3	2	10	10,10	0,2034	0,2026	-0,0008	-0,4
6	»	4	20	20,15	0,4068	0,4042	-0,0026	-0,6
7	»	6	30	30,40	0,6102	0,6098	-0,0004	-0,1
		o-diani- sidina 1 ‰	<u>n/10</u>	<u>n 10</u>	<u>grs</u>	<u>grs.</u>	<u>grs.</u>	
8	10	4	5	5,10	0,1017	0,1023	+0,0006	+0,6
9	»	»	10	10,15	0,2034	0,2036	+0,0002	+0,1
10	»	8	20	20,40	0,4068	0,4094	+0,0026	+0,6

TABLA X

Exp. n.º	Indicador		Disolu- ción de $Hg_2(NO_3)_2$ puesto	Disolu- ción de NaCl en exceso puesto	Disolu- ción de $Hg_2(NO_3)_2$ gastado	Disolu- ción de CINa Consumido por el proble- ma; por dife- rencia mls.	Hg_1+^2 puesto	Hg_2+^2 hallado	Dif.	Error aprox.
	Disolu- ción de alumbre férico 4 % gotas	Disolu- ción de o-tolidi- na 1 % gotas								
			$\frac{n/10}{f=1,0139}$	$\frac{n/10}{f=1}$	$\frac{n/10}{f=1,0139}$	$\frac{n/10}{f=1}$				
1	5	3	5	20	14,70	5,10	0,1017	0,1023	+0,0006	+0,6
2	»	»	10	»	9,70	10,17	0,2034	0,2040	+0,0006	+0,3
3	»	»	15	»	4,65	15,29	0,3051	0,3067	+0,0016	+0,5

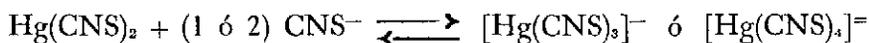
TABLA XI

Exp. n.º	Indicador		Acido nítrico n/1	Disolución de NaCl puesto	Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ gastado	Cl ⁻ puesto	Cl ⁻ hallado	Dif.	Error aprox.
	Disolución de nitrato férico 4 % gotas	Disolución de o-diani- dina 1 % gotas							
				$\frac{n/10}{f=1}$	$\frac{n/10}{f=1,0139}$				
1	5	3	1	10	9,85	0,3546	0,3539	0,0007	-0,2
2	»	»	»	»	9,85	0,3546	0,3539	0,0007	-0,2
3	»	»	3	»	9,85	0,3546	0,3539	0,0007	-0,2
4	»	»	4	»	9,80	0,3546	0,3525	0,0021	-0,6
5	»	»	3	20	19,65	0,7092	0,7063	0,0029	-0,4
		o-tolidina 1 %							
6	5	3	0,1	10	9,85	0,3546	0,3539	0,0007	-0,2
7	»	»	0,2	»	9,85	0,3546	0,3539	0,0007	-0,2
8	»	»	»	20	19,65	0,7092	0,7063	0,0029	-0,4

II

MERCURIMETRÍAS DE IONES Hg^{+2} CON CNS^- Y EL INDICADOR DE ADSORCIÓN SISTEMA Cu^{+2} -BENCIDINA

La determinación directa de Hg^{+2} con CNS^- empleando el alumbre férrico como indicador, es ya conocida de mucho tiempo (VOLHARD) (8). He aquí su crítica por KOLTHOFF (9): «Debido a la reacción



el curso de la concentración de iones próximo al p. e. se aprecia con dificultad; el cambio de color no es claro porque la concentración de iones tiocianato no experimenta un cambio brusco en el punto final». Pues bien, se nos ocurrió que pudiera dar resultado *sacar provecho de esa misma dificultad* que el indicado autor señala.

En efecto, como es sabido, al añadir CNS^- sobre los Hg^{+2} comienza a formarse un precipitado de $Hg(CNS)_2$ en cuanto a lo largo de la volumetría cesa la sobresaturación. Ahora bien, una vez precipitados los Hg^{+2} quedan retenidos los CNS^- en exceso en la superficie de la red cristalina de aquel compuesto, por la fácil formación y estabilidad, sobre todo, del $[Hg(CNS)_4]^-$. Esto permite a modo de un mordentado del cristal, ya que el ión mercuritiocianato es capaz con los iones Cu^{+2} y la bencidina, de originar un mercuritiocianato de cobre y bencidina de color azul (F. SIERRA y J. SIERRA) (10) similar y de igual color que el sulfocianuro de cobre y bencidina de la clásica reacción de los iones Cu^{+2} (FEIGL y NEUBER) (11), aunque más sensible con los $[Hg(CNS)_4]^-$ que con los CNS^- . De donde resulta, que, por adsorción, puede lograrse con el sistema Cu^{+2} -bencidina que vire en el p. e., ya que al contrario



de lo que ocurre con los Fe^{+3} , para el viraje de aquel no sólo no importa sino que conviene la retención de los CNS^- , la cual tiene lugar gracias a que se fijan por fuerzas de afinidad química. Ello ha constituido una feliz circunstancia, pues una de las causas a que se debe la falta de volumetrías con indicadores de adsorción para los iones Hg^{+2} , depende de que la especie $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ precipitada, al contrario de lo que ocurre con los haluros argénticos o mercuriosos, se forma desde el primer instante en forma de cristales grandes y por consiguiente poco apropiados para este tipo de indicadores.

Sin embargo, aunque los virajes siempre resultaron sensibles, fueron muy laboriosos los trabajos hasta poder llegar a conseguirlos sin anticipo ni retraso. Por una parte la acidez; y por otra la cantidad de cobre influían en el resultado. La cantidad de cobre óptima quedó fijada finalmente en la dosis que después se indica en la parte experimental; pero además se añade glicerina al medio, la cual compleja a los iones Cu^{+2} bajo forma de $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3]2\text{NO}_3$, nivelando su actividad iónica sin dejar de existir por ello la concentración total necesaria; la adición de glicerina también aumenta la pureza de los tonos.

Respecto a la acidez, se operó en un principio disminuyéndola en las muestras con hidróxido sódico en presencia de diversos indicadores de intervalos de pH compatibles con la no precipitación del Hg^{+2} por el álcali. Sin embargo, la neutralización de muestras de sulfato o nitrato mercúrico realizadas en estas condiciones, no resultaba conveniente, pues aún con agitación ininterrumpida, no puede evitarse la formación local de HgO , en el punto de caída del álcali, que, poco a poco, enturbia el medio y que no quedaba disuelto cuando se llega al pH final de viraje del indicador acidimétrico. Por eso nos extraña que en la bibliografía aparezcan neutralizaciones de disoluciones de HgSO_4 ó de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en esas condiciones. Por el contrario, salificando el ácido mineral con acetato sódico, el medio no se enturbia en ningún momento. La experiencia aconsejó el empleo de tropeolina OO (intervalo de pH entre 1,3 y 3,2) como más conveniente, la que debe llevarse a tono anaranjado. Después pudo averiguarse que no bastaba que el medio tuviera el pH correspondiente a aquel tono, pues se comprobó de una manera aproximada un aumento del pH que llegó incluso hasta 5,5. Por este motivo, se emplea una cierta cantidad de HNO_3 1:1 que se agrega complementariamente para cualquier muestra, y que luego se salifica con acetato sódico y el citado indicador, con lo que se consigue un pH regulado.

Finalmente, manifestaremos que hasta ahora no nos ha resultado eficaz la sustitución de la bencidina por la o-tolidina ú o-dianisidina, quizá por no haberse encontrado el pH más conveniente.



PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Oxido mercurico.—La especie químicamente pura de la que se han tomado las diferentes muestras pesadas que figuran en la tabla XII.

Disolución de nitrato mercurico.—Preparada por disolución de óxido mercurico desecado y químicamente puro, en ácido nítrico. La disolución que hemos usado tiene una riqueza de 10,0070 gr. de Hg por litro.

Disoluciones de tiocianato potásico.—Aproximadamente n/10, contrastada por el mismo procedimiento que proponemos contra una disolución de nitrato mercurico de valor conocido, previamente valorada por gravimetría, o con disolución de HgO pesado químicamente puro. Las valoraciones del cuadro XII fueron realizadas con una disolución cuyo contraste es el siguiente: 10 mls. de KCNS equivalen a 0,1092 grs. de HgO; para las del cuadro XII bis el tiocianato tenía la equivalencia 10 mls. = 0'09909 grs. de HgO.

Disolución de nitrato cúprico.—Acuosa al 5 % de la sal hexahidratada.

Disolución de glicerina.—Acuosa al 10 %.

Disolución de bencidina.—Preparada formando una papilla con 10 mls. de ácido acético glacial y 4 grs. de bencidina, y vertiéndola sobre un litro de agua hirviendo; se deja enfriar y se filtra. Resulta la disolución con una concentración aproximada de 0,4 % en bencidina.

Disolución de acetato sódico acuosa al 25 %.

Tropeolina OO disolución acuosa al 0,1 %.

Acido nítrico 1:1.

Procedimiento

Las muestras de óxido mercurico se disuelven en ácido nítrico (1:1) en frío, del que se emplean 2 mls. para pesadas entre 0,1 y 0,3 grs. del óxido; 3 mls. para pesadas entre 0,3 y 0,4 grs.; y 4 mls. para 0,4-0,5 grs. Para muestras mayores hay que incrementar la cantidad de ácido, pues la adición de HNO₃ no sólo tiene un papel disolvente sobre el HgO, sino que también ha de quedar una cierta cantidad libre después del ataque, para que con la disolución al 25 % de acetato sódico, añadida gota a gota hasta tono naranja de la tropeolina OO, se constituya de una manera cómoda, una cantidad adecuada de mezcla reguladora acetato-acético, en cuyo medio es necesario efectuar la mercurimetría. Del indicador tropeolina OO basta una gota y no interfiere posteriormente con el de oxi-adsorción. A continuación, y antes de comenzar la valoración propiamente dicha, se agregan siempre 10 mls. de la disolución de glicerina al 10 %, 2 mls. de bencidina al 0,4 %, se diluye hasta unos 100 mls. y entonces se agregan 0,25 mls. de la disolución de nitrato de cobre. Debe seguirse el orden de adición indicado. Seguidamente se va vertiendo desde la bureta el KCNS contrastado, gota a gota, originándose un precipitado blanco y una estela azul interiso que desaparece al agitar. Ya antes de comenzar la mercurimetría se produce un precipitado blanco al añadir la bencidina a la sal mercurica, debido probablemente a la formación de un sulfato de mercurio y bencidina. Este precipitado inicial no se forma cuando la concentración de sal mercurica es pequeña, y en tal caso sólo precipita el



tiocianato mercuríco a partir de un cierto momento en el transcurso de la volumetría. A concentraciones más altas de mercurio, el precipitado inicial no llega a disolverse, sino que perceptiblemente se observa cómo se va transformando en el de tiocianato. Este se colorea de verde amarillento, color que se hace de un verde manifiesto al aproximarse al momento del viraje, y vira a azul en el punto final. Se procederá muy lentamente, pues así servirá de guía la estela azul que se percibe a la caída de las gotas del reactivo, con tal que se espere un momento antes de agitar. Con esta técnica se determina con precisión el p. e., siendo conveniente en las muestras de mucho peso de HgO , como las mayores que figuran en el cuadro XII, dejar sedimentar el precipitado para la mejor observación de la coloración.

La misma técnica se sigue si, en lugar de muestras de óxido mercuríco, se valoran disoluciones de nitrato mercuríco. En este caso, y como se desconocerá la acidez nítrica libre de los problemas, se agregan 2 mls. de HNO_3 1:1 al volumen de muestra tomada, 1 gota de tropeolina OO, y se procede a añadir el acetato hasta que el medio alcanza el pH que corresponde al viraje a anaranjado del indicador acidimétrico; con esto se constituye la mezcla indispensable. Se añade después la glicerina; se diluye, y finalmente la cantidad de sal cúprica recomendada.

Los resultados de la tabla XII bis, verificados con nitrato mercuríco, son los últimos efectuados, y centran el intervalo de cantidades de problema, en el que se obtienen mejores virajes en el medio con el precipitado adsorbente, y todas las demás condiciones experimentales.

Por último, advirtamos que pueden realizarse estas volumetrías en medios sulfúricos, pero que en soluciones clorhídricas o de cloruros, este procedimiento no da buen resultado. Todas las determinaciones han sido hechas a temperaturas inferiores a 20°C (lo mejor a 15°C), de acuerdo con la recomendación de KOLTHOFF (12).



10 mls. de KCNS equivalen a 0,1092 grs. de HgO

TABLA XII

Exp. n.º	Indicador		Disolución de KCNS gastado	HgO puesto	HgO hallado	Diferencia	Error aprox.
	Disolución de nitrato cúprico 5 ‰	Disolución de benci- dina 0,4 ‰					
	mls.	mls.					
1	0,25	2	6,45	0,0701	0,0704	+0,0003	+0,4
2	»	»	8,40	0,0918	0,0917	-0,0001	-0,1
3	»	»	9,05	0,0982	0,0988	+0,0006	+0,6
4	»	»	9,90	0,1101	0,1081	-0,0022	-1,1
5	»	»	10,85	0,1177	0,1185	+0,0008	+0,7
6	»	»	11,35	0,1251	0,1239	-0,0012	-0,9
7	»	»	14,25	0,1564	0,1556	-0,0008	-0,5
8	»	»	14,75	0,1612	0,1611	-0,0001	-0,1
9	»	»	17,65	0,1946	0,1927	-0,0019	-0,9
10	»	»	21,00	0,2284	0,2293	+0,0009	+0,3
11	»	»	23,20	0,2547	0,2533	-0,0014	-0,5
12	»	»	24,15	0,2651	0,2637	-0,0014	-0,5
13	»	»	25,20	0,2743	0,2752	+0,0009	+0,3
14	»	»	25,30	0,2778	0,2763	-0,0015	-0,5
15	»	»	27,20	0,3004	0,2970	-0,0034	-1,1
16	»	»	28,70	0,3132	0,3134	+0,0002	+0,1
17	»	»	31,40	0,3462	0,3429	-0,0033	-0,9
18	»	»	33,45	0,3671	0,3653	-0,0018	-0,4
19	»	»	34,30	0,3767	0,3743	-0,0024	-0,5
20	»	»	35,20	0,3858	0,3844	-0,0014	-0,3
21	»	»	38,85	0,4262	0,4242	-0,0020	-0,4
22	»	»	39,85	0,4358	0,4352	-0,0006	-0,1
23	»	»	41,20	0,4512	0,4499	-0,0013	-0,2
24	»	»	41,90	0,4619	0,4575	-0,0044	-0,9
25	»	»	48,55	0,5317	0,5302	-0,0015	-0,2
26	»	»	48,85	0,5380	0,5334	-0,0046	-0,8
27	»	»	49,80	0,5455	0,5438	-0,0021	-0,3
28	»	»	53,75	0,5879	0,5869	-0,0006	-0,1



TABLA XII bis

10 mls. de KCNS gastado, equivalen a 0,09909 grs. de Hg^{+2}

Exp n.º	Indicador		Disolución de $Hg(NO_3)_2$ puesto mls.	Disolución de KCNS gastado mls.	Hg^{+2} puesto grs.	Hg^{+2} hallado grs.	Diferencia grs.	Error aprox. %
	Disolución de nitrato cúprico 5 % mls.	Disolución de benedi- na 0,4 % mls.						
			$\frac{n/10}{f=0,9977}$					
1	0,25	2	10	10,15	0,1001	0,1006	+0,0005	+0,5
2	»	»	20	20,20	0,2002	0,2002	0,0000	0,0
3	»	»	30	30,20	0,3003	0,2993	-0,0010	-0,3
4	»	»	40	40,20	0,4004	0,3983	-0,0021	-0,5

III

MERCURIMETRIAS DE IONES CNS^- Y Br^- CON Hg^{+2} Y LOS INDICADORES, SISTEMAS Fe^{+3} -o-DIANISIDINA Y Fe^{+3} -o-TOLIDINA

Teniendo en cuenta la valoración de Hg^{+2} con CNS^- y el sistema indicador Cu^{+2} -bencidina expuesta en el capítulo anterior, podría pensarse en la determinación inversa de CNS^- con Hg^{+2} . Sin embargo, no ha podido realizarse ya que el citado indicador no es reversible satisfactoriamente.

Como es sabido, la determinación mercurimétrica propiamente dicha de haluros, es ya clásica utilizando el nitroprusiato sódico como indicador turbidimétrico. Y como ya señala extensamente KOLTHOFF (13) constituye un método volumétrico bueno y útil para medios fuertemente ácidos aunque de indicación poco sensible; sobre todo tiene el inconveniente de las correcciones numéricas variables que por fuerza hay que efectuar. El empleo reciente de la difenilcarbazida (DUBSKY y TRITILEKI (14), (ROBERTS) (15), evita estos inconvenientes.

De un tipo similar y con idéntico mecanismo, se comportan los sistemas Fe^{+3} -o-dianisidina y Fe^{+3} -o-tolidina utilizados por nosotros; el sistema Fe^{+3} -bencidina muestra menos sensibilidad. Los colorantes merquinoides correspondientes, en un medio a pH bajo, cambian de verde o azul, a rojo y amarillo verdoso respectivamente. Con bencidina el cambio de color es semejante al de la tolidina. La adición de sulfato sódico, que lo empleamos sólo en el caso de valoración de CNS^- , no de Br^- , tiene por objeto regular la acidez a pH bajo por la intervención de la mezcla sulfato-bisulfato.

Solamente se pueden valorar con muy buenos resultados y gran sensibilidad de virajes, los CNS^- hasta $n/50$; y los Br^- hasta $n/10$. Con



los cloruros, no se han obtenido hasta ahora resultados aceptables. Con ioduros está pendiente de investigación, pues con precaución y hábito de efectuar esta valoración, puede utilizarse el sistema Fe^{+3} -o-dianisidina, ya que pese al color fuerte de ioduro mercúrico, se puede percibir la intensa coloración roja que originan los Hg^{+2} en exceso con el sistema indicador citado. A pesar de esto, no mostramos los resultados, ya que de todas formas no nos parece oportuno, por ahora, presentarlos en tales condiciones de viraje.

El CNS^- puede estar bajo la forma de tiocianato potásico o sódico; no amónico, pues entonces los virajes quedan muy debilitados e imprecisos.

(A)

DETERMINACIONES DE CNS^- CON Hg^{+2}

Se emplean los dos sistemas indicadores Fe^{+3} -o-dianisidina y Fe^{+3} -o-tolidina, en medios que pueden ser hasta 0,15 N en HNO_3 , pudiendo llegar a efectuarse las determinaciones hasta concentraciones 0,02 N en CNS^- .

También se procede a la inversa, es decir, valorando Hg^{+2} por adición de un exceso de CNS^- y valorando por retroceso.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de tiocianato potásico.—Aproximadamente n/10; contrastada volumétricamente con óxido mercúrico disuelto en ácido nítrico, e indicador alumbre férrico. La disolución empleada tiene una riqueza de 0,5770 grs. de CNS^- por ciento.

Disolución de nitrato mercúrico.—Obtenida por disolución de óxido mercúrico en ácido nítrico 1:1 y dilución hasta 1 litro. La disolución utilizada contenía 10,8616 grs. de HgO por litro.

Disolución de alumbre férrico, acuosa al 4 %.

Disoluciones alcohólico-acéticas de o-tolidina y o-dianisidina, al 1 %.

Disolución de sulfato potásico, saturada a 15°C.

Procedimiento

Sistema Fe^{+3} -o-dianisidina.—A la disolución de tiocianato, con un volumen de 30 mls. de disolución n/10, se añade 0,5 mls. de disolución de sulfato potásico, 3 á 5 gotas de o-dianisidina, y 1 ó 2 gotas de alumbre férrico al 4 %. Se produce una coloración verde pardo que cambia a verde limpio al caer las



primeras gotas de nitrato mercúrico. Se observa estela roja sobre el fondo verde, y posterior formación de precipitado de tiocianato mercúrico, el cual se tiñe de verde. Se valora lentamente y con fuerte agitación, percibiéndose un viraje de verde a pardo rojizo, viraje que tiene lugar en el medio, que se colorea en rojo vinoso, subsistiendo el color verde en el precipitado. Por ello la conveniencia de agitar, principalmente en la proximidad del final de la determinación.

Se pueden valorar con este indicador y por este procedimiento, disoluciones de tiocianato hasta $n/50$, debiendo añadirse a las muestras para esta concentración, 2 ó 3 gotas de ácido nítrico $n/10$.

El viraje es menos preciso que con disoluciones $n/10$, no formándose precipitado de tiocianato mercúrico y tomándose como punto final de la valoración, el color rojo que aparece posterior a un tono pardo que sirve de aviso de viraje.

Sistema Fe^{+3} —o-tolidina.—Para cada 30 mls. de disolución $n/10$ de tiocianato, se adicionan 0,5 mls. de disolución de sulfato potásico; 3 á 5 gotas de o-tolidina, y 1 ó 2 gotas de alumbre férrico. El colorante es azul en este caso, y la estela de caída de las gotas de nitrato mercúrico de color verde. El viraje se origina, como en el caso de Fe^{+3} —o-dianisidina, en el medio y no en el precipitado; debiendo también agitarse intensamente para la percepción del cambio a color verde que tiene lugar.

En la tabla XIII, que seguidamente se expone, constan los resultados numéricos que se han logrado en la dosificación de CNS^- con Hg^{+2} empleando de indicadores Fe^{+3} —o-tolidina y Fe^{+3} —dianisidina. En la tabla XIV pueden verse los datos correspondientes a la valoración inversa de Hg^{+2} con CNS^- , conseguida por el procedimiento de adicionar un exceso de CNS^- a la muestra de Hg^{+2} , y valorar el exceso con nitrato mercúrico. La disolución de nitrato mercúrico puede contener hasta 5 mls. de HNO_3 por cada 30 mls. de disolución, o sea, aproximadamente 0,15 n: exp. núm. 6 de la citada tabla XIV.

(B)

DETERMINACIONES DE Br^- CON Hg^{+2}

Solamente se utiliza el sistema indicador Fe^{+3} —o-dianisidina, más ácido-resistente que el Fe^{+3} —o-tolidina, por la menor sensibilidad de los Br^- que la de los CNS^- .

Se valoran disoluciones $n/10$ en Br^- , pues no se han conseguido buenos resultados a mayor dilución:



TABLA XIII

Exp. n°	Indicador		Disolución de KCNS puesto mls.	Disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado mls.	CNS- puesto grs.	CNS- hallado grs.	Diferencia grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre ferrico 4 % gotas	Disolución de o-diani- sidina 1 % gotas						
			<u>n/10</u> f=0,9931	<u>n/10</u> f=1,0028				
1	2	5	10	9,80	0,0577	0,0576	-0,0001	-0,1
2	»	»	20	19,85	0,1154	0,1155	+0,0001	+0,1
3	»	»	30	29,65	0,1731	0,1727	-0,0004	-0,2
			<u>n/50</u>	<u>n/50</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	
4	1	5	10	9,90	0,1154	0,1155	+0,0001	+0,1
5	»	5	20	19,80	0,2308	0,2306	-0,0002	-0,1
6	»	»	30	29,65	0,3462	0,3452	-0,0010	-0,3
		o-tolidi- na 1 %	<u>n/10</u>	<u>n/10</u>	<u>grs.</u>	<u>grs.</u>	<u>grs.</u>	
7	2	5	10	9,90	0,0577	0,0576	-0,0001	-0,1
8	»	»	20	19,85	0,1154	0,1155	+0,0001	+0,1
9	»	»	30	29,65	0,1731	0,1727	-0,0004	-0,2

TABLA XIV

Exp. n°	Indicador		Disolu- ción de Hg(NO ₃) ₂ puesto mls.	Disolu- ción de KCNS en exceso puesto mls.	Disolu- ción de Hg(NO ₃) ₂ gastado mls.	KCNS consumi- do por el pro- blema mls.	Hg+ ² puesto grs.	Hg+ ² hallado grs.	Dif. grs.	Error aprox. %
	Disolu- ción de alumbre férico 4 ‰ gotas	Disolu- ción de o-diani- sidina 1 ‰ gotas								
1	2	5	$\frac{n/10}{f=1,0028}$ 5	$\frac{n/10}{f=0,9931}$ 20	$\frac{n/10}{f=1,0028}$ 14,80	$\frac{n/10}{f=1}$ 5,01	0,0503	0,0502	-0,0001	-0,2
2	»	»	10	»	9,80	10,03	0,1006	0,1006	0,0000	0,0
3	»	»	15	»	4,80	15,05	0,1509	0,1509	0,0000	0,0
			HNO ₃ n 1 mls.							
4	»	5	1	»	9,80	10,03	0,1006	0,1006	0,0000	0,0
5	»	»	2	»	9,75	10,08	0,1006	0,1011	+0,0005	+0,5
6	»	»	3	»	9,75	10,08	0,1006	0,1011	+0,0005	+0,5
			o-tolidi- na 1 ‰							
7	»	5	—	»	14,80	5,01	0,0503	0,0502	-0,0001	-0,2
8	»	»	—	»	9,75	10,08	0,1006	0,1011	+0,0005	+0,5
9	»	»	—	»	4,75	15,10	0,1509	0,1514	+0,0005	+0,4



PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución n/10 de bromuro potásico.—Preparada por pesada del producto seco y químicamente puro.

Disolución de nitrato mercúrico.—Obtenida por disolución de óxido mercúrico en ácido nítrico, y contrastada con la disolución de bromuro potásico por el procedimiento que se propone.

Disolución acuosa de alumbre férrico al 4 %.

Disolución alcohólico-acética de o-dianisidina al 1 %.

Procedimiento

Por cada 30 mls. de disolución n/10 de bromuro, sin diluir, se añaden 5 gotas de o-dianisidina y 1 ó 2 gotas de alumbre férrico. Se origina un colorante pardo verdoso, que se torna verde azulado con las primeras porciones añadidas de nitrato mercúrico. Sobre este líquido verde, destaca la estela rojiza del nitrato mercúrico, pero pronto coagula el colorante y queda el líquido incoloro, no produciéndose estela. De modo súbito, sin previo aviso, se produce el viraje a rojo parduzco, por lo que, ya conocida la zona de viraje, se procederá muy lentamente. Es conveniente añadir una gota de HNO_3 n/10 antes de empezar la volumetría.

En la tabla siguiente se presentan los valores obtenidos en disoluciones n/10 en Br^- , mediante el procedimiento reseñado. Se toma como contraste en Br de la disolución de nitrato mercúrico, el exp. núm. 2. Cuando la concentración de Br^- es inferior a n/10, el viraje es indefinido.



TABLA XV

10 mls. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado, equivalen a 0,079502 grs. de Br.

Exp. n.º	Indicador		Disolución de KBr puesto mls.	Disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado mls.	Br ⁻ puesto grs.	Br ⁻ hallado grs.	Diferencia grs.	Error aprox. %
	Disolución de alumbre férico 4 ‰ gotas	Disolución de o-diani- sidina 1 ‰ gotas						
			$\frac{n}{10}$ $f=1$	$\frac{n}{10}$ $f=1,0028$				
1	2	5	10	10,05	0,0799	0,0799	0,0000	0,0
2	»	»	20	20,10	0,1598	0,1598	0,0000	0,0
3	»	»	30	30,10	0,2397	0,2393	-0,0004	-0,1

IV

MERCURIMETRIAS DE LAS MEZCLAS DE $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ CON CNS^- , UTILIZANDO Hg^{+2} ó Hg_2^{+2} COMO REACTIVO

COHN primero (16), utilizando Hg^{+2} y exceso de CNS^- , y KONINCK y GRANDRY (17) después, con mercuritiocianato, introdujeron el método de determinar Zn^{+2} precipitándolo como $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Para ello operan con una cantidad en exceso de reactivo; enrasan en matraz aforado, filtran por filtro seco y determinan la mezcla $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ y CNS^- residual, con nitrato mercúrico e indicador Fe^{+3} . De esta manera, por diferencia, obtenían el valor en zinc buscado.

Para realizar este tipo de valoraciones se requiere, previamente, efectuar el análisis de la mezcla $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ y CNS^- que se ha de emplear como reactivo, así como la medida post-precipitación y filtración del exceso residual de esta mezcla. Con tal fin, los autores señalados utilizan como indicador la desaparición del color rojo del tiocianato férrico que tiene lugar cuando todo el CNS^- libre y la mitad del que constituye el ión $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$, han precipitado como $\text{Hg}(\text{CNS})_2$. La crítica relativa a la volumetría con dicho indicador, fué ya presentada en II; y por las mismas razones antes dichas, creímos pudiera resultar de interés el empleo de los indicadores de que se hizo uso en III. Y así, con muy buenos resultados, más sensibles y vistosos que los del clásico indicador Fe^{+3} , se efectuaron las mercurimetrías con los sistemas Fe^{+3} —o-tolidina y Fe^{+3} —o-dianisidina.



Por otra parte, se sabe ya que una mezcla de mercuritiocianato y tiocianato no dismuta con Hg_2^{+2} , con tal que la relación

$$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^- / (\text{CNS}^-)^2$$

sea mayor de 3,1 (F. BURRIEL y F. LUCENA CONDE) (19); también es conocido que en la determinación de Hg_2^{+2} con $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ e iones Fe^{+3} como indicador, en medio no muy ácido, hecha por los mismos autores (20), tienen lugar fuertes efectos de adsorción. Esto último y la gran insolubilidad del $\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$, nos movió a ensayar el empleo del reactivo Hg_2^{+2} para la valoración de las mezclas $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ y CNS^- a los fines ulteriores señalados, y empleando *indicadores de adsorción*. Hechas las oportunas volumetrías de tanteo para decidir el indicador más conveniente, seleccionamos el *azul de bromofenol* y el *púrpura de bromocresol*.

Un dato de interés debe destacarse: tanto en las determinaciones con el reactivo Hg^{+2} , como las últimas con el Hg_2^{+2} , deben utilizarse tiocianato y mercuritiocianato de sodio o de potasio, *no de amonio*, singularmente con Hg^{+2} ; en presencia de NH_4^+ se debilita la intensidad de los virajes y no van bien las volumetrías.

Indicaremos, por último, que además de los Hg^{+2} , y Hg_2^{+2} , se ha utilizado también disolución de nitrato de plata como reactivo. Nos impulsó a ello el mayor carácter adsorbente de los haluros de plata; sin embargo, aunque estas mercuri-argentometrías se realizaron con buenos resultados, la presencia de sulfocianuro mercuríco parece que resta al haluro argéntico sus cualidades, y sobre todo las ácido-resistentes de los indicadores Fe^{+3} -base aromática. Por esto y teniendo en cuenta el precio más elevado de las sales de plata, y no habiendo observado en ellas ningún hecho de destacado interés, las hemos omitido por interés práctico.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de mercuritiocianato potásico aproximadamente n/10, con un gr. por litro de tiocianato potásico en exceso. Preparada saturando en frío la disolución de tiocianato potásico con tiocianato mercuríco, y agregando después el exceso de tiocianato potásico.

Disolución de nitrato mercuríco aproximadamente n/10.

Disolución de nitrato mercurioso aproximadamente n/10.

Disoluciones alcohólico-acéticas de o-tolidina y de o-dianisidina al 1 %.

Azul de bromofenol al 0,1 % en alcohol de 20 %.

Púrpura de bromo-cresol al 0,1 % en disolución acuosa.

Alumbre férrico al 4 %, disolución acuosa.

Sulfato potásico en disolución acuosa saturada.



Procedimiento

Valoración con nitrato mercúrico

Sistema Fe^{+3} —o-tolidina.—A la disolución de mercuritiocianato y tiocianato, con un volumen de 30 mls. de disolución n/10, se adiciona 0,5 mls. de disolución de sulfato potásico, 4 ó 5 gotas de o-tolidina, y 1 ó 2 gotas de alumbre férrico. Se forma un colorante azul, algo pardo si hay exceso de Fe^{+3} , colorante que coagula parcialmente. Se va añadiendo lentamente el nitrato mercúrico, no formándose precipitado al principio; posteriormente aparece el precipitado, el cual se colorea de azul. El nitrato mercúrico origina estela verde y viraje a este mismo color. en el punto equivalente. El precipitado conserva su coloración azul.

Sistema Fe^{+3} —o-dianisidina.—La cantidad de indicador empleada es la misma que con Fe^{+3} —o-tolidina. El colorante es verde en este caso y la estela roja, siendo pardo rojizo el color de conjunto del medio agitado en el punto de viraje.

Valoración con nitrato mercurioso

Indicador azul de bromofenol.—Para disoluciones aproximadamente n/10 en la mezcla de mercuritiocianato y tiocianato, se diluirá hasta un volumen de unos 30-40 mls., agregando 6 á 8 gotas de azul de bromofenol por cada 10 mls. de disolución n/10; las disoluciones n/100 no se diluyen, y la cantidad conveniente de azul de bromofenol es de 2 ó 3 gotas por cada 10 mls. de disolución. El nitrato mercurioso ocasiona precipitado desde el primer momento, siendo adsorbido el colorante y comunicándole un color amarillo. El viraje es brusco a color lila, percibiéndose previamente estela del mismo color.

Indicador púrpura de bromo-cresol.—La cantidad conveniente de indicador es algo mayor que con azul de bromofenol. Se emplearán 8 á 10 gotas del mismo por cada 10 mls. de disolución n/10; y 3 ó 4 por cada 10 mls. de disolución n/100. El viraje es de amarillo a rosa pálido.

Los exp. 1 á 8 en la siguiente tabla XVI, corresponden a las valoraciones de mercuritiocianato-tiocianato con nitrato mercúrico e indicadores Fe^{+3} —o-tolidina o Fe^{+3} —o-dianisidina. En la misma tabla, los exp. núms. 9 a 18, están hechos con nitrato mercurioso como valorante de la disolución de mercuritiocianato, usando los indicadores de adsorción azul de bromofenol y púrpura de bromocresol. Como puede observarse, la proporcionalidad entre los distintos ensayos a distintas concentraciones y con los indicadores usados, es excelente:



TABLA XVI

Exp. n.º	Indicador		Disolución de $K_2[Hg(CNS)_2]$ + KCNS puesto	Disolución de $Hg(NO_3)_2$ gastado	Gasto de reactivo	Diferencia	Error aprox.
	Disolución de alumbre férico 4 ‰ gotas	Disolución de o-tol- idina 1 ‰ gotas	mls. ~n/10	mls. ~n 10	mls. $Hg(NO_3)_2$ resp. exp. 2.º	mls.	‰
1	2	5	5	5,50	5,50	0,00	0,0
2	»	»	10	11,00	11,00	0,00	0,0
3	»	»	20	22,10	22,00	+0,10	+0,4
4	»	»	30	33,10	33,00	+0,10	+0,3
		<u>o-dianisidina 1 ‰</u>			<u>gasto respecto exp. 6</u>		
5	2	5	5	5,50	5,50	-0,02	-0,3
6	»	»	10	11,05	11,05	0,00	0,0
7	»	»	20	22,15	22,10	+0,05	+0,2
8	»	»	30	33,20	33,15	+0,05	+0,1
	<u>Azul de bromofenol 0,1 ‰. gotas</u>			<u>$Hg_2(NO_3)_2$ ~n:10</u>	<u>$Hg_2(NO_3)_2$ resp. exp. n.º 10</u>		
9	8		5	5,10	5,10	0,00	0,0
10	»		10	10,20	10,20	0,00	0,0
11	»		20	20,40	20,40	0,00	0,0
12	»		30	30,55	30,60	-0,05	-0,1
			<u>~n 100</u>	<u>~n 100</u>			
13	2		10	10,20	10,20	0,00	0,0
14	4		20	20,40	20,40	0,00	0,0
	<u>Púrpura de bromocresol 0,1 ‰</u>				<u>resp. exp. n.º 15</u>		
15	2		10	10,20	10,20	0,00	0,0
16	4		20	20,40	20,40	0,00	0,0
			<u>~n 10</u>	<u>~n 10</u>			
17	10		10	10,20	10,20	0,00	0,0
18	14		20	20,40	20,40	0,00	0,0



V

DETERMINACION VOLUMETRICA DEL COBALTO POR
MERCURIMETRIA INDIRECTA

Como ya se dijo, las mercurimetrías de las mezclas $[\text{Hg}(\text{CNS})_2]^-$ y CNS^- del apartado anterior, no tienen otro objeto que servir para la determinación volumétrica indirecta de diversos metales divalentes, cuyos mercuritiocianatos, de fórmula $\text{Me}[\text{Hg}(\text{CNS})_2]$, tienen suficiente insolubilidad y pureza de composición para poder ser determinados por la medida del exceso de aquellas, una vez que se diluye hasta enrase y se filtra. Ya se vió que la bibliografía registra la valoración de Zn^{+2} por este método. La aplicación de las mercurimetrías con indicadores de adsorción según III, a este ión Zn^{+2} , es objeto de trabajo por otros investigadores en nuestro laboratorio (21), que además han encontrado otras condiciones más convenientes en relación con la precipitación.

La determinación de cobre como $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_2]$, de cuya gravimetría ya han dado cuenta SIERRA y ABRISQUETA (22), hace uso también de las susodichas mercurimetrías indirectas. Para todas ellas, pues, han servido de base las mencionadas volumetrías del apartado anterior, las que nosotros hemos aplicado al caso del cobalto. Las condiciones óptimas relativas a la precipitación previa de la especie $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_2]$, han sido tomadas del trabajo de SIERRA y CÁRCELES (23).

Por consiguiente, la determinación de la mezcla de mercuritiocianato y tiocianato de sodio o potasio, nunca de amonio, se ha realizado en



presencia de alcohol y glicerina, por figurar estos cuerpos como ingredientes necesarios para la precipitación. El método es rápido y de buenos resultados.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de nitrato cobaltoso, con una riqueza de 1,9870 grs. de cobalto por 100 mls. de disolución, contrastada por electroanálisis.

Disolución de mercuritiocianato sódico al 25 %, con un 10 % de tiocianato sódico en exceso. Se prepara saturando, en poco volumen, el tiocianato sódico disuelto en agua, con tiocianato mercuríco; agregando el exceso de tiocianato sódico, y llevando a volumen con agua.

Disolución de nitrato mercuríco aproximadamente $n/10$; contrastada contra cobalto por el método que se expone.

Disolución de nitrato mercurioso $n/10$, igualmente contrastada con cobalto.

Alumbre férrico. Disolución acuosa al 4 %.

O-dianisidina. Disolución alcohólico-acética al 1 %.

Azul de bromofenol al 0,1 % en alcohol de 20 %.

Procedimiento

Primeramente se precipita el cobalto en forma de mercuritiocianato, con un exceso del reactivo mercuritiocianato más tiocianato sódico (23). Para ello, se añade a la disolución de cobalto un volumen igual de glicerina al 10 % y otro volumen igual de alcohol de 95°; se enfría con hielo, y se precipita con un volumen de mercuritiocianato que sea vez y media el del problema, dejando en reposo. Una vez conseguida la precipitación del cobalto, se valora el exceso de mercuritiocianato del siguiente modo: se pasa el precipitado junto con el líquido sobrenadante, a un matraz aforado de 200 mls., llevando a volumen con agua. Se filtra por filtro seco, y se toman con pipeta porciones de 10 ó 20 mls. del filtrado. Se añaden unas gotas de o-dianisidina y una gota de alumbre férrico, valorando con nitrato mercuríco; o unas gotas de azul de bromofenol para valorar con nitrato mercurioso. En matraz aparte, se diluyen al mismo volumen cantidades de reactivo iguales a las empleadas en la precipitación, y se valoran fracciones de las mismas en idénticas condiciones a las indicadas. La diferencia entre las valoraciones correspondientes en uno y otro caso, representa la cantidad de mercuritiocianato combinada con el cobalto.

En la tabla XVII pueden verse los resultados que se han conseguido al dosificar cobalto por el método indicado, utilizando como reactivo valorante del exceso de mercuritiocianato-tiocianato, el nitrato mercuríco; como indicador, Fe^{+3} —o-dianisidina.

La tabla XVIII, de contenido similar a la anterior, se diferencia en que, en lugar de nitrato mercuríco para valorar el exceso de mercuritiocianato-tiocianato, se emplea nitrato mercurioso.



Los exp. núm. 1. de ambas tablas, se han realizado precipitando el cobalto con 10 mls. de la mezcla mercuritiocianato-tiocianato; los exp. núm. 2, también de ambas, precipitando con 20 mls. del indicado reactivo; y, por último, los núms. 3 y 4, precipitando con 30 mls.

Para contrastar en cobalto las disoluciones de nitrato mercúrico y de nitrato mercurioso, se ha hecho uso de las determinaciones núm. 2 de las citadas tablas XVII y XVIII:

TABLA XVII

10 mls. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ equivalen a 0,03081 grs. de Co.

Exp. n.º	Indicador		$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ + NaCNS puesto mls.	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado mls.	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado "en blan- co" mls.	Dif. mls.	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ corresp. a los 200 mls. aforados mls.	Co	Co	Error
	Disolu- ción de alumbre ferriero 4 ‰ gotas	Disolu- ción de o-diani- sidina 1 ‰ gotas						hallado grs.	puesto grs.	aprox. ‰
1	1	5	20	18,10	21,30	3,20	32,00	$0,9859 \cdot 10^{-1}$	$0,9935 \cdot 10^{-1}$	-0,7
2	»	»	»	36,15	42,60	6,45	64,50	0,1987	0,1987	0,0
3	»	»	»	54,30	63,90	9,60	96,00	0,2958	0,2980	-0,7
4	»	»	»	51,10	63,90	12,80	128,00	0,3945	0,3974	-0,7

TABLA XVIII

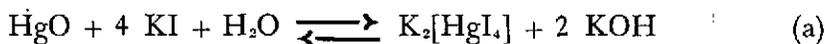
10 mls. de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ equivalen a 0,03105 grs. de Co

Exp. n.º	Indica- dor Azul de bromo- fenol 0,1 ‰ gotas	$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ + NaCNS puesto mls.	$\text{Hg}_2(\text{ON}_3)_2$ gastado mls.	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ gastado "en blan- co" mls.	Dif. mls.	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ corresp. a los 200 mls. aforados mls.	Co	Co	Error
							hallado grs.	puesto grs.	aprox. ‰
1	5	20	18,00	21,20	3,20	32,00	$0,9935 \cdot 10^{-1}$	$0,9935 \cdot 10^{-1}$	0,0
2	10	»	36,00	42,40	6,40	64,00	0,1987	0,1987	0,0
3	15	»	53,95	63,60	9,65	96,50	0,2996	0,2980	+0,5
4	»	»	50,90	63,60	12,70	127,00	0,3943	0,3974	-0,7

VI

SOBRE EL EMPLEO DE LAS MEZCLAS BROMURO-TIOSULFATO Y CLORURO-TIOSULFATO EN LAS MERCURI-ACIDIMETRIAS DEL HgO

Además de las mercurimetrías de precipitación, existe en este campo un tipo de volumetrías que podemos llamar mercuriacidimetrías. Nos referimos al contraste de ácidos, determinaciones de HgO y de sales mercúricas, que miden acidimétricamente el álcali puesto en libertad al realizarse la formación de un complejo mercúrico. La reacción más típica y clásica (INCZE) (24), según se sabe, es la siguiente:

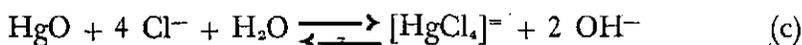


que fué utilizada por vez primera por aquel autor, en su empleo del HgO como sustancia tipo para contrastar ácidos.

BILMANN y THAULOW (25), la utilizan para determinar sulfato y nitrato mercúricos, operando con el HgO precipitado con álcali, y disolviéndole en KI después de haber neutralizado el medio sirviéndose de la fenoltaleína. RUPP y MÜLLER (26), valoran cianuro mercúrico en lugar de óxido, y determinan cianuro libre en lugar de álcali empleando un método de igual fundamento; aunque se valen del tiosulfato sódico como complejante, dada la mayor estabilidad de los mercuritiosulfatos complejos:



RUPP (26) valora el oxicianuro mercuríco $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgO , determinando primero su contenido en HgO por acidimetría del álcali liberado por un cloruro, ya que éste no desplaza al CN^- , utilizando anaranjado de metilo como indicador:



y después añadiendo 1,5 á 2 grs. de tiosulfato sódico desplaza al cianuro y hace la acidimetría según la reacción (b).

Este trabajo sugirió, sin duda, a RAY y DAS GUPTA (27) la idea de emplear el tiosulfato para sustituir al ioduro en la valoración del HgO .

Desde luego, el intervalo de validez del método (entre 0,09 grs. y algo más de 0,3 grs. de HgO) no es muy extenso. Posteriormente, se ha recomendado el empleo del bromuro potásico (28); y por último (29) del sulfocianuro.

El método primitivo de INCZE usaba una cantidad considerable de KI; después y para cantidades de HgO del orden de 0,1 gr. se ha reducido a 0,5 grs. la de ioduro; pero la cantidad de KI recomendable no es proporcional a la de óxido, y para problemas de 0,3 grs. se emplean no menos de 5 grs. del ioduro. Con el uso del bromuro potásico, la cantidad aconsejable es del orden de 2 grs. por cada 0,1 gr. del óxido. Pero para cantidades próximas a un gramo de HgO , que son las necesarias para tener un gasto prudencial de ácido en el contraste del mismo cuando sea del orden 0,5 N, no puede agregarse menos de 20 grs. de KBr. Con KCNS, la cantidad que señalan sus recomendantes es del orden de 15 grs., para cantidades de HgO hasta 0,6 grs.

Respecto a la velocidad de disolución del HgO en los anteriores compuestos, sigue el siguiente orden: $\text{CN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{CNS}^- > \text{Cl}^-$.

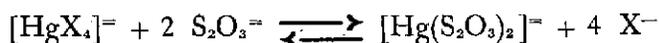
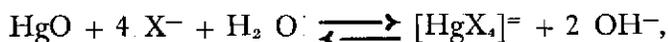
A la vista de todos estos hechos, nos pareció interesante hacer una revisión del método del tiosulfato, pues siendo este producto altamente económico y resultando el mercuritiosulfato un complejo más perfecto que cualquiera de los otros, nos extrañó que no se hubiera generalizado más su empleo. Partiendo del óxido mercuríco amarillo, seco, viejo y químicamente puro, pudimos comprobar con el tiosulfato una velocidad de disolución algo menor que la presentada por el ioduro. Además se produce un cierto ennegrecimiento, probablemente debido a mercurio libre, quizás originado por una reducción activada por la luz. Otras veces, cuando se trata de muestras impuras, contienen ya mercurio.

El método de RUPP nos sugirió entonces, para mejorar estas circunstancias, estudiar los resultados del empleo, no del tiosulfato sólo,



sino de la mezcla de haluro y tiosulfato, con lo que nos valdríamos de la presencia del segundo, para reducir la cantidad del primero.

En este caso tienen lugar sucesivamente los dos procesos siguientes:



Y, efectivamente, procediendo a la adición simultánea de haluro y tiosulfato, ocurren los dos hechos siguientes: 1.º Aumenta la velocidad de ataque, que incluso utilizando HgO muy viejo, no tarda más de cuatro o cinco minutos con muestras de 0,3 grs.; y a lo sumo de diez a doce minutos para las de un gramo o gramo y medio. 2.º Disminuye el ennegrecimiento.

Procediendo de esta manera, aunque se produce algún ennegrecimiento en la muestras de mayor peso de las empleadas, la acidimetría subsiguiente se realiza en condiciones de visualidad y con resultados numéricos excelentes. Además, esta buena velocidad de disolución y el utilizar como indicador no la fenoltaleína, sino el *rojo de metilo*, disminuye considerablemente el error de carbónico.

Por otra parte, como señalamos a continuación, no se requiere más de 1 á 2 grs. de haluro (cloruro o bromuro) para las muestras corrientes; o todo lo más 4 grs. para cantidades de problema entre 1 y 1,5 grs. de HgO. La cantidad de tiosulfato no pasa de 3 grs. para las muestras corrientes, ó 5 grs. todo lo más, para las próximas a 1,5 grs.

Expresamos finalmente, que hemos tomado los sistemas NaCl-Na₂S₂O₃ y KBr-Na₂S₂O₃ por ser los de mayor interés, además, desde un punto de vista económico.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Oxido mercurico químicamente puro para análisis, en su variedad amarilla.

Disolución de bromuro potásico al 20 %.

Disolución de cloruro sódico al 20 %.

Disolución de tiosulfato sódico pentahidratado al 60 %.

Acido sulfúrico aproximadamente n/10, contrastado contra óxido mercurico por el procedimiento que se indica.

Acido sulfúrico aproximadamente n/2, contrastado por el mismo método.

Rojo de metilo al 0,1 %.



Procedimiento

La cantidad pesada de óxido mercuríco se coloca en un vaso y se le añade, en frío, la dosis conveniente de bromuro potásico o cloruro sódico, y de tiosulfato sódico disueltos. Con una varilla de vidrio protegida en su extremo por tubo de goma, se desmenuzan las partículas de óxido contra las paredes del vaso hasta disolución completa. Para muestras usuales de óxido mercuríco, es decir, no superiores a 0,3 grs., el tiempo de disolución es de 4 ó 5 minutos; para las muestras de mayor cantidad de producto—hasta 1,5 gr. de óxido mercuríco—, la duración de la disolución es de 10 á 12 minutos.

Durante la disolución del óxido mercuríco, se origina un ligero precipitado negruzco, principalmente en las muestras mayores de 0,3 grs. de óxido; esta turbiedad es más intensa cuando se emplea cloruro sódico en mezcla con tiosulfato, que cuando se utiliza bromuro potásico. Sin embargo, la presencia de esta pequeña turbidez negruzca no es obstáculo para la perfecta percepción del viraje del rojo de metilo, ni tampoco influye cuantitativamente en los resultados. Como viraje debe tomarse la tonalidad rosa manifiesta y estable, y no el aviso previo de viraje, que comunica al medio un color más o menos pardo.

Tampoco molesta un precipitado blanco que aparece durante la disolución del óxido mercuríco en la mezcla haluro-tiosulfato, ya que va desapareciendo a medida que progresa la acidimetría, y no perturba la visibilidad del viraje del rojo de metilo. Este precipitado blanco sólo se forma, algunas veces, en la disolución de muestras superiores a 1 gr. de óxido mercuríco.

Hemos utilizado como cantidad máxima de bromuro potásico o de cloruro sódico, la de 4 grs., que corresponden a 20 mls. de las disoluciones al 20 % que preparamos. De tiosulfato se han puesto hasta 8 mls. de disolución al 60 %, lo que equivale a 4,8 grs. de sal hidratada. Estas cantidades usadas para pesos de 1 á 1,5 grs. de HgO —pesos éstos poco corrientes en los macroanálisis—, se pueden emplear igualmente para las muestras de menor peso con buenos resultados; aunque para éstas y para las cantidades que corrientemente deben tomarse de óxido mercuríco, pueden quedar reducidas a 1 ó 2 grs. de haluro, y 3 grs. de tiosulfato. Sin embargo, el exceso de haluro y tiosulfato aumenta la velocidad de disolución del óxido mercuríco y el medio queda más transparente.

Para contrastar en óxido mercuríco el ácido sulfúrico $n/10$, se ha hecho uso de la determinación experimental núm. 6 de la tabla XIX; y para contraste en el mismo producto del ácido sulfúrico $n/2$ utilizado, la determinación núm. 10 de la misma tabla. En esta tabla XIX, se encuentran los valores obtenidos utilizando como disolvente del óxido mercuríco la mezcla bromuro potásico-tiosulfato sódico, y en la siguiente, tabla XX, los resultados de emplear cloruro sódico en lugar del bromuro potásico. Los contrastes del ácido sulfúrico en la tabla XX, son los referidos a las mismas determinaciones citadas de la tabla XIX.

Hemos realizado también valoraciones, usando como disolvente mezclas de tiosulfato-ioduro y de tiosulfato-tiocianato, consiguiendo buenos resultados. Sin embargo, no encontramos ventaja sobre las citadas.

A continuación se exponen las indicadas tablas XIX y XX:



TABLA XIX

10 mls. de H_2SO_4 n/10 equivalen a 0,1105 grs. de HgO

10 mls. de H_2SO_4 n/2 equivalen a 0,5725 grs. de HgO

Exp. n.º	Indicador Rojo de metilo 0,1 % gotas	Disolución de KBr 20 % mls.	Disolución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 60 % mls.	H_2SO_4 n/10 gastado mls.	HgO puesto grs.	HgO hallado grs.	Diferencia grs.	Error aprox. %
1	3	15	5	4,00	0,0443	0,0442	-0,0001	-0,2
2	»	»	»	4,80	0,0532	0,0530	-0,0002	-0,3
3	»	»	»	17,25	0,1905	0,1906	+0,0001	+0,1
4	»	»	»	29,20	0,3239	0,3227	-0,0012	-0,3
5	»	»	»	36,40	0,4013	0,4022	+0,0009	+0,2
6	»	»	»	37,60	0,4155	0,4155	0,0000	0,0
7	»	»	»	44,95	0,4973	0,4967	-0,0006	-0,1
8	»	»	»	45,60	0,5042	0,5039	-0,0003	-0,1
				n/2				
9	»	»	»	10,85	0,6233	0,6212	-0,0021	-0,3
10	»	20	7	14,20	0,8130	0,8130	0,0000	0,0
11	5	»	»	17,70	1,0223	1,0133	-0,0090	-0,9
12	»	»	»	19,05	1,0946	1,0906	-0,0040	-0,3
13	»	»	»	19,20	1,0995	1,0992	-0,0003	0,0
14	»	»	»	21,65	1,2350	1,2395	+0,0045	+0,3
15	»	»	»	25,65	1,4718	1,4685	-0,0033	-0,2
16	»	»	»	25,85	1,4800	1,4799	-0,0001	0,0
17	»	»	»	26,45	1,5146	1,5143	-0,0003	-0,1



TABLA XX

10 mls. de H_2SO_4 n/10 equivalen a 0,1105 grs. de HgO

10 mls. de H_2SO_4 n/2 equivalen a 0,5725 grs. de HgO

Exp. n.º	Indicador	Disolución de NaCl 20 % mls.	Disolución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 60 % mls.	H_2SO_4 n/10 gastado mls.	HgO puesto grs.	HgO hallado grs.	Diferencia grs.	Error aprox. %
	Rojo de metilo 0,1 % gotas							
1	3	15	5	2,85	0,0314	0,0315	+0,0001	+0,3
2	»	»	»	6,65	0,0739	0,0735	-0,0004	-0,5
3	»	»	»	12,50	0,1380	0,1381	+0,0001	+0,1
4	»	»	»	17,40	0,1929	0,1923	-0,0006	-0,3
5	»	»	»	28,55	0,3156	0,3155	-0,0001	0,0
6	»	»	»	26,00	0,2874	0,2873	-0,0001	-0,1
7	»	»	»	34,30	0,3803	0,3790	-0,0013	-0,3
8	»	»	»	34,60	0,3831	0,3823	-0,0008	-0,2
9	»	»	»	45,90	0,5071	0,5072	+0,0001	0,0
10	»	»	»	51,80	0,5737	0,5724	-0,0013	-0,2
				n/2				
11	»	»	»	10,65	0,6144	0,6135	-0,0009	-0,1
12	»	20	»	12,30	0,7066	0,7042	-0,0024	-0,3
13	5	»	»	15,35	0,8787	0,8788	+0,0001	0,0
14	»	»	7	18,65	1,0681	1,0677	-0,0004	-0,1
15	»	»	»	20,65	1,1875	1,1822	-0,0053	-0,4
16	»	»	8	26,80	1,5363	1,5343	-0,0020	-0,1

CONCLUSIONES

1.º Se propone el empleo de los sistemas Fe^{+3} -bencidina, Fe^{+3} -otolidina y Fe^{+3} -o-dianisidina como indicadores de adsorción para la valoración de bromuros con Hg_2^{+2} hasta $n/1000$; la acidez máxima permisible es de 0,06 n en HNO_3 . Los virajes son muy intensos y los valores numéricos buenos.

2.º *Id.* para la valoración inversa de Hg_2^{+2} con Br^- , ya que el sistema indicador es perfectamente reversible.

3.º Se realizan igualmente las mercurimetrías, tanto de un ión como del otro, por el método de retroceso; esto permite neutralizar las muestras mercuriosas muy ácidas después de la adición de un exceso de bromuro.

4.º Se efectúa del mismo modo las determinaciones de cloruros con Hg_2^{+2} , con los citados indicadores, hasta una concentración 0,01 n . Los virajes son similares a los que se obtienen con los bromuros, y también con buenos resultados. La resistencia a la acidez es mucho menor.

5.º *Id.* a la inversa realizándose las volumetrías de Hg_2^{+2} con Cl^- , ya que en este caso también son reversibles los citados indicadores.

6.º Se emplea de igual modo el método de retroceso para las mercurimetrías de Hg_2^{+2} con Cl^- .

7.º Se utiliza con buenos resultados el sistema indicador de adsorción Cu^{+2} -bencidina en las determinaciones de Hg^{+2} con CNS^- entre 0,07 y 0,5 grs. de Hg ., realizándose en presencia de glicerina y a un pH regulado aproximado a 3. Conviene señalar que el empleo de indicadores de adsorción en esta mercurimetría, casi no existía, debido al carácter perfectamente cristalino del $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ desde el primer instante de la precipitación.



8.º Se hace uso de los sistemas Fe^{+3} —o-tolidina y Fe^{+3} —o-dianisidina, que se comportan de modo similar a la difenilcarbazida, en la determinación de CNS^- con Hg^{+2} hasta concentraciones 0,02 n, en medio moderadamente ácido. Los virajes son muy sensibles y los valores numéricos aceptables dentro de los límites de concentración señalados.

9.º Se aplica el método anterior para la determinación de Hg^{+2} con CNS^- por el método del exceso de CNS^- y su apreciación por retroceso. Virajes muy vistosos y precisos.

10.º La valoración similar de Br^- con Hg^{+2} , se efectúa igualmente; mas, aunque los virajes son también vistosos, no puede superarse la 0,1 n en la concentración disminuyente de Br^- . No puede aplicarse el método a cloruros.

11.º Se valoran algunas mezclas de mercuritiocianato y tiocianato alcalinos (no de amonio), tanto utilizando como reactivo a los iones Hg^{+2} , como a los Hg_2^{+2} . En el primer caso haciendo uso de los sistemas Fe^{+3} —o-tolidina y Fe^{+3} —o-dianisidina, hasta n/10; y en el segundo, utilizando el azul de bromofenol y el púrpura de bromocresol, a dilución hasta n/100.

12.º Se aplica el método anterior para la determinación indirecta del cobalto; por el procedimiento de precipitarlo como $Co[Hg(CNS)_2]$ con un exceso de la mezcla de $[Hg(CNS)_2]$ y CNS^- , —alcalinos, no de amonio—, en condiciones estudiadas antes de ahora, y valorando el exceso como antes se dijo, después de enrase y filtración.

13.º Se revisa para HgO el método mercuri-acidimétrico al tiosulfato aunque empleando la mezcla bromuro-tiosulfato e indicador rojo de metilo; en estas circunstancias se revaloriza el método.

14.º Id. con la mezcla cloruro-tiosulfato. En las condiciones de ésta y las señaladas en la anterior, los análisis resultan precisos, se disminuye el error de carbónico y el coste del análisis, y se aumenta el margen permisible de cantidades de muestras de partida.

FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD
DE MURCIA.

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA DEL
INSTITUTO «ALONSO BARBA», DEL CONSEJO
SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS,
EN LA FACULTAD DE CIENCIAS DE MURCIA.



BIBLIOGRAFIA

- (1) «Volumetric Analysis», I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER, vol. II, 2.^a ed. rev., 1947, pág. 327.
- (2) R. BURSTEIN, Z. anorg. allgem. Chem., 168, 325, (1928).
- (3) L. V. ZOMBORY, Z. anorg. allgem. Chem., 184, 237, (1929).
- (4) L. V. ZOMBORY y L. POLLAK, Id. 215, 255, (1933).
- (5) L. V. ZOMBORY, Z. anorg. allgem. Chem., 184, 237, (1929).
- (6) L. V. ZOMBORY y L. POLLAK, Id. 215, 255, (1933).
- (7) I. M. KOLTHOFF y W. D. LARSON, J. Am. Chem. Soc., 56, 1881, (1934).
- (8) R. C. MEHROTRA, Z. anal. Chem., 130, 390, (1950).
- (9) W. SCHLESK, Ann., 363, 316, (1908).
- (10) J. VOLHARD, Ann., 190, 57, (1878).
- (11) I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER, ob. cit., vol. II, pág. 337.
- (12) F. SIERRA y J. SIERRA, An. Soc. Esp. de Fis. y Quím., 43, 427, (1947).
- (13) F. FEIGL y F. NEUBER, Z. anal. Chem., 62, 3691, (1923); y F. FEIGL, «Spot tests», 3.^a edic., pág. 67.
- (14) KOLTHOFF y STENGER, ob. cit., vol. II, pág. 336.
- (15) KOLTHOFF y STENGER, ob. cit.; vol. II, pág. 333.
- (16) J. V. DUBSKY y J. TRTILEK, Mikrochem., 12, 315, (1933).
- (17) I. ROBERTS, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8, 365 (1926).
- (18) R. COHN, Ber., 34, 3502, (1901).
- (19) L. L. DE KONINCK y M. GRANDY, Chem. Zentr., 73, II, 365, (1926).
- (20) KOLTHOFF y STENGER, ob. cit., vol. II, pág. 340.
- (21) F. BURRILL y F. LUCENA, Anal. Quím. Acta, 4, 344, (1950).
- (22) F. BURRILL y F. LUCENA, An. Soc. Esp. Fís. y Quím., 46 B, 578, (1950).
- (23) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ, dado cuenta en la Reunión de abril de la R. Soc. Española de Fís. y Quím.
- (24) «Nuevo método de determinación gravimétrica de Cu como $Cu[Hg(CNS)_4]$ », dado cuenta en la sesión de Zaragoza (octubre, 1950); pendiente de publicación.
- (25) SIERRA y F. CÁRCLES, An. Soc. Esp. Fís. y Quím., 47, 281, (1951).
- (26) E. BILMAN y K. THAULOW, Bull. soc. chim., 29, 587, (1921).
- (27) E. RUPP y K. MÜLLER, Apoth. Ztg., 40, 539, (1925); E. Rupp, Pharm. Zentralhalle, 67, 145, (1926).
- (28) P. RAY y J. DAS GUPTA, Journ. of the Ind. Chem. Soc., 5, 484, (1928).
- (29) KOLTHOFF y STENGER, ob. cit., vol. II, págs. 91, 92 y 205.
- (30) F. BURRILL y F. PINO, An. Soc. Esp. Fís. y Quím., 42, 475, (1946); los mismos autores, Inform. de Quím. Anal., 3, 39, (1949).

