

Nuevas cuprimetrías

POR

CARLOS ABRISQUETA HERRERA (*)

I

OBJETO DEL TRABAJO

Como el de todas las investigaciones de tipo gravimétrico se orientó este trabajo hacia el empleo de un reactivo para la gravimetría del cobre de la mayor especificidad posible; un anión que ligara al ión Cu^{2+} en un compuesto puro de gran peso y volumen.

El anión complejo $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ de peso 432,61 satisface a estas características por lo que respecta a las dos últimas condiciones; también cumple la primera cualidad, pues aparte de los mercuritiocianatos de cobre, cinc, cobalto, cadmio, mercurioso y plata, los demás son bastante solubles en el agua en las condiciones ordinarias.

En cambio, sin la técnica especial que constituye la base de nuestra labor no se obtendrían las características necesarias de pureza de los precipitados, pues pese a su estructura manifiestamente cristalina, siempre en mayor o menor escala, y con la sola excepción de los alcalinos, alcalino-térreos, y del magnesio, la mayor parte de aquellos mercuritiocianatos coprecipitan, y hasta forman cristales mixtos con los restantes cationes.

Esta dificultad ha restringido el uso del reactivo $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ muy utilizado sólo para la determinación de Zn^{2+} , hasta ahora, pero aun en este caso con el carácter de muy poco específico.

(*) Doctor en Ciencias Químicas. Profesor Ayudante de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia.



Los trabajos cuantitativos de MONLLOR en nuestro mismo laboratorio en relación con los mercuritiocianatos de cobre, y cinc, y la especie mixta, y los cualitativos y cuantitativos de CÁRCELES con el de cobalto; mostraron condiciones especiales del medio en las que los cristales que se forman presentan un mayor índice de pureza y se favorece la inhibición de los interferentes.

Fué partiendo de estos conocimientos, como HERNÁNDEZ CAÑAVATE, ha mejorado la gravimetría del cinc como $[\text{Hg}(\text{CNS})_2] \text{Zn}$, y nosotros paralelamente nos hemos ocupado del cobre, que hemos conseguido valorar por vez primera como mercuritiocianato cúprico; y que constituye el objeto de este trabajo.

En fin, aunque se ha pretendido disminuir en todo lo posible el número de iones interferentes, la utilización de esta nueva gravimetría hay que restringirla hasta ahora, a los casos en que junto al Cu^{2+} sólo existen cationes alcalinos, alcalino-térreos, magnesio, hierro, cromo, aluminio y cantidades moderadas de manganeso. Pueden hacerse las determinaciones en medios, incluso fuertemente ácidos; y se ha conseguido hacerlas, con cantidades de cobre, que para las muestras más pequeñas son ya del orden semi-micro, pero sobre todo es la posibilidad de efectuarlas, en presencia de una fuerte proporción de hierro férrico, lo que presta al método su mayor interés. Esto justifica por otra parte, las nuevas determinaciones iodométrica y mercurimétrica indirecta que constituyen el final de este trabajo.



II

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS REFERENTES AL EMPLEO DEL ION $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ EN GRAVIMETRIA

Por las causas antes indicadas, principalmente por la dificultad de obtener los mercuritiocianatos en condiciones de pureza suficiente, solamente se ha empleado el $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ como reactivo precipitante para la determinación del Zn.

DE KONINCK y GRANDRY (1) fueron los primeros en emplear el reactivo para Zn^{2+} precipitándolo y determinando después mercurimétricamente el exceso de precipitante.

W. C. VOSBURG, G. COOPER, W. S. CLAYTON y S. PFANN (2) utilizan el mercuritiocianato amónico como reactivo para la anterior gravimetría, y para una volumetría indirecta subsiguiente a la precipitación, el método está seleccionado de la obra de G. CHARLOT y D. BEZIER (3) tanto gravimétricamente como volumétricamente.

J. J. LURFE y N. S. FILIPPOVA (4) determinan cinc en hierro.

W. W. MELNIKOW (5) utiliza el mismo reactivo para valorar cinc en cadmio metálico.

I. GARUDI (6) efectúa la precipitación del cinc en medio ácido con disolución acuosa de mercuritiocianato potásico en presencia de una cierta proporción de alcohol; y así valoran cantidades del metal hasta del orden de 0,005 grs.

B. C. TITUS y J. S. OLSEN (7) precipitan como $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Zn}$, lo disuelven en KI y valoran el exceso de KI con nitrato mercúrico 0,1.N.

SIERRA y CÁRCELES (8) valoran el cobalto como $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Co}$, se-

gún una técnica que presenta algunos puntos comunes con las condiciones que se recomiendan en este trabajo.

En fin, hasta este trabajo, no ha aparecido otro que, de una manera similar a los anteriores, realice la gravimetría del cobre como mercuritocianato cúprico. La causa de lo cual explicaremos en el apartado que sigue.

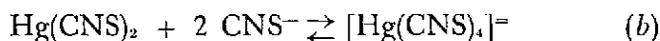
III

CONSIDERACIONES SOBRE LA ESPECIE MERCURITIOCIANATO CUPRICO Y SOBRE SU PRECIPITACION

Como es sabido, la precipitación del Cu^{2+} con los mercuritiocianatos alcalinos tiene lugar sustancialmente con arreglo a la siguiente reacción:



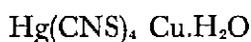
La formación del reactivo mercuritiocianato alcalino tiene lugar por disolución del $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ en la cantidad necesaria de un sulfocianuro alcalino para formar el $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ según la ecuación:



Corrientemente la especie se forma casi en la relación estequiométrica entre ambos constituyentes.

El precipitado obtenido con arreglo a la reacción (a) con diversas sales solubles de cobre de anión mineral, y con el reactivo $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ preparado según se indicó, presenta un color verde amarillento típico, y el microscopio acusa una defectuosa cristalización en formas del sistema rómbico.

Ello no obstante, en los primeros trabajos clásicos (9) se registra como reconocimiento de ión Cu^{2+} y se le atribuyó la composición.

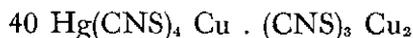


ROSCHEIN y COLÍN (10) primero, MONTEQUI (11) después y STRAUMANI (12) y MONLLOR (13) último y definitivamente demostraron la ausencia de tal molécula de agua de cristalización.

La insolubilidad de este cuerpo es algo mayor que la del compuesto similar de cinc.

MONLLOR, en su trabajo ya citado, examinó detenidamente y microfotografió las formas que se consiguen según las condiciones y circunstancias en las cuales se produce la cristalización: Tales como, naturaleza del metal alcalino del mercuritiocianato empleado, y del anión correspondiente a la sal de cobre, dilución del reactivo, y problema, temperatura, agitación, etc...

Y estos hechos son el punto de partida de este trabajo, pues tales circunstancias son de gran importancia en relación con la pureza de la especie precipitada; hasta el punto de que el mercuritiocianato cúprico formado sin precauciones especiales, aun en ausencia de otros cationes, suele estar fuertemente impurificado. Así MONLLOR nos señala como fórmula de una de las muestras analizadas la siguiente:



que como puede comprenderse no es una verdadera especie pura, sino mercuritiocianato cúprico fuertemente contaminado con sulfocianuro cúprico, sulfocianuro cuproso, y con un mercuritiocianato cúprico, no de la composición $[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \text{ Cu}$ principal, sino $[\text{Hg}(\text{CNS})_3]_2 \text{ Cu}$ correspondiente al ión $[\text{Hg}(\text{CNS})_3]^-$ perfectamente conocido (14). La proporción de este último en el reactivo no es despreciable cuando al formarse el $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ por disolución del $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ en CNS^- , no hay un exceso conveniente de este último. Y precisamente gracias a ese exceso de CNS^- de hasta un 10 % respecto a la cantidad teórica, fué como W. C. VOSBURG y colaboradores (2) consiguieron la gravimetría para el Zn^{2+} creemos nosotros, que por evitarse así la formación del $[\text{Hg}(\text{CNS})_3]^-$ impurificante. Idéntica razón aconsejó a SIERRA y CÁRCELES (8) la técnica más conveniente para conseguir una mayor pureza del mercuritiocianato de cobalto, formado con el reactivo que nos ocupa.

Los hechos señalados tienen su percepción incluso por la simple observación del color.

Un precipitado verde amarillento, como ya comprobó MONLLOR, no corresponde nunca a la especie $[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \text{ Cu}$ pura. Cuanto más pura, más profunda es la tonalidad verde.

Cuando el anión de la sal de cobre es el acético, o muchos otros aniones orgánicos, así como también en presencia de tartárico, el color es

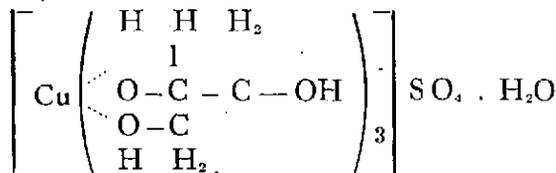


verde fuerte y los cristales de mercuritiocianato cúprico que precipitan son grandes y perfectamente conformados. El análisis de Hg, CNS⁻, y Cu de tales muestras coincide con los valores teóricos de la especie [Hg(CNS)₃]₂Cu, dentro de los límites analíticos permisibles. Esto se debe a que la precipitación es más lenta que con sales cúpricas de anión mineral, debido a la menor actividad de los iones Cu²⁺.

Son pues dos, las condiciones más importante que se requieren para obtener el compuesto [Hg(CNS)₃]₂Cu en condiciones mínimas de pureza convenientes para su aplicación gravimétrica: a) reactivo [Hg(CNS)₃]⁻ sin [Hg(CNS)₃]₂ por adición de exceso de CNS⁻; b) lentitud de la precipitación por reducción de la actividad de los Cu²⁺.

Aunque sin dar explicaciones sobre la causa, la primera de estas condiciones fué cumplida por VOSBURG para el Zn²⁺.

La segunda de estas condiciones puede lograrse, realizando la precipitación en presencia de acético, tartárico, etc. Y después de repetidos ensayos previos, paralelos a los de CÁRCELES con el Co²⁺, y a los de HERNÁNDEZ CAÑAVATE con el Zn²⁺ (15), encontramos nosotros que la glicerina resultaba muy apropiada. En efecto, en disolución acuosa forma con los iones Cu²⁺ complejos, como el siguiente (16), correspondiente al sulfato:



Como enseña la experiencia, la constante de complejidad de este compuesto, debe poseer un valor que permita una gran disminución de la actividad de los iones Cu²⁺, sin que sea obstáculo por otra parte, para la precipitación de los mismos como mercuritiocianato cúprico.

Y ha sido sobre todo, la actuación de la glicerina según el mecanismo indicado la que ha hecho posible generalizar a los Cu²⁺ un método que ya se empleó para los Zn²⁺, y del que hasta ahora ningún trabajo apareció en la bibliografía para el cobre; esto se debe probablemente a que con la primera de las condiciones señaladas se pueden precipitar los Zn²⁺ como [Hg(CNS)₃]₂Zn en condiciones de pureza suficiente; pero no los Cu²⁺.

En efecto, con los iones cúpricos, no puede ser despreciable como con los Zn²⁺ o los Co²⁺ un desplazamiento de la reacción (b) hacia la izquierda debido al proceso:





que fuertemente se desplaza hacia la derecha.

En una palabra, la acción del reactivo, $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ sobre los Cu^{2+} , no sólo da lugar mayormente a la reacción principal (a), sino en menor escala también a la siguiente:



El $(\text{CNS})_2$ se desprende, y de aquí el olor que siempre se origina al añadir $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ a los Cu^{2+} cuando no se hace en condiciones adecuadas que imposibiliten o reduzcan al menos la reacción (d). Por otra parte, tanto el sulfocianuro cúprico como el sulfocianuro cuproso, quedan coprecipitados por adsorción y formación de cristales mixtos, como lo prueba la observación microscópica que en cada precipitación no permite descubrir más que un solo tipo de cristales. La formación de tales cristales mixtos no es de extrañar, pues ya MONTEQUI (11) mencionó el isomorfismo del mercuritiocianato y del tiocianato cúprico.

Mas como la presencia de un exceso de CNS^- facilita el desarrollo de la reacción formadora de los sulfocianuros cuproso y cúprico, se presentaría en el caso del Cu^{2+} la complicación que no existe en los Zn^{2+} y Co^{2+} de no poderse atender a la primera de las condiciones que se requieren. Es decir, que en ausencia de un cierto exceso de CNS^- habrá una contaminación mayor por formarse una mezcla de $[\text{Hg}(\text{CNS})_5]_2 \text{Cu}$ y $[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \text{Cu}$ y en cambio, con un tal exceso, esto último no tendría lugar más si la formación de cristales mixtos de $[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \text{Cu}$ con los sulfocianuros cúprico y cuproso. Son sin duda estas circunstancias las que determinaron que hasta el presente no se hubiera realizado esta gravimetría.

Ha sido la circunstancia feliz de asociar la glicerina con el empleo de un cierto exceso de CNS^- la que ha permitido que esta gravimetría sea factible.

Efectivamente, la glicerina realiza los dos efectos siguientes: En primer término, aminora la velocidad de precipitación del mercuritiocianato cúprico por disminución de la actividad de los Cu^{2+} , con lo que se obtienen cristales más grandes reduciéndose la contaminación debida a los propios reactivos y a otros iones extraños que en el medio existan. En segundo término, al reducir $[\text{Cu}^{2+}]$ tiende a oponerse a que estos iones actúen con el reactivo $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$ según (b), y con arreglo a la (c) con los CNS^- en exceso del que por las razones antedichas no se puede prescindir.

Atendiendo pues, a las dos condiciones fundamentales de que nos hemos ocupado, la experiencia de todo este trabajo nos ha señalado el exceso de CNS^- y la cantidad de glicerina más conveniente para conseguir la mayor pureza de la especie $[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \text{Cu}$, y con ello la resolución de la gravimetría.

Aparte, de estos dos requisitos expuestos, que son los de mayor importancia, hay que seguir también las indicaciones que se exponen.

En primer lugar la adición del reactivo sobre la disolución cúprica del problema deberá hacerse a 40°C , lentamente y con agitación. Se ha procedido siempre utilizando una bureta y agitando, con varilla, para evitar la complicación técnica de servirse de un aparato de fuerte agitación. En cambio, para disminuir aun más la velocidad de formación de los cristales se operó a unos 40°C , dejando luego enfriar suficiente tiempo para evitar errores de sobresaturación, muy corrientes con estos mercuritiocianatos. A mayor temperatura, no puede hacerse la precipitación, pues en tal caso el efecto de la glicerina, inhibidor de la reacción (d) disminuye tanto más, cuanto mayor sea aquella; sin duda por disminuir la estabilidad del complejo glicérico-cúprico.

En segundo lugar, la desecación debe realizarse a temperatura no superior a 105°C , pues el mercuritiocianato cúprico es mucho menos estable a la acción del calor que los de cinc y cobalto, debido probablemente a la inestabilidad del sulfocianuro cúprico, por lo que la estabilidad del anión $[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \text{Cu}$ disminuye con la temperatura, por la proximidad de los grupos CNS^- y Cu^{2+} . La alteración de la especie si no se atiende a esta advertencia puede notarse perfectamente en la modificación del color, que de verde oscuro, tiende a pardear, recuperando el color verde oscuro, si no se ha rebasado la temperatura, y por el contrario queda pardo si ésta ha sido lo suficientemente alta para iniciar la descomposición de la especie.

Aquí de nuevo, como en la precipitación hecha sin las precauciones relatadas, la sustancia que se pesaría, no contendría todo el cobre como $[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \text{Cu}$, sino en parte como sulfocianuro, conduciendo a los errores correspondientes en la gravimetría.

A continuación presentamos los resultados analíticos de una muestra de mercuritiocianato cúprico precipitada en presencia de glicerina, y siguiendo todas las condiciones recomendadas. Estos resultados concuerdan con los de MONLLOR en presencia de ácidos orgánicos, que aunque en menor escala que la glicerina, realizan también una acción complejante similar.

ANALISIS DEL MERCURITIOCIANATO CUPRICO

	<i>Teórico</i>	<i>Encontrado</i>
CNS ⁻	46,75 %	46,90 %
Hg.	40,43 %	40,55 %
Cu	12,81 %	12,75 %

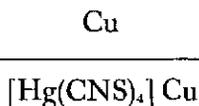
El CNS⁻ se determinó pesando el sulfato bórico obtenido por precipitación clásica con cloruro bórico del líquido resultante de oxidar con agua de bromo en exceso, una muestra de la sustancia. El mercurio y el cobre, como sulfuro y electrolíticamente en medio amoniacal, respectivamente, separándolos previamente, por ataque a calor suave de la muestra con amoníaco, que deja insoluble el mercurio como sulfocianuro de la base de Millon, y solubiliza al cobre bajo la forma del complejo cupriamínico.

IV

LA DETERMINACION DEL COBRE DE UN SULFATO EN
MEDIO NEUTRO COMO $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$

La sal de cobre de anión mineral más conveniente para la gravimetría que nos ocupa es el sulfato cúprico; más aún, incluso en un medio ácido, sulfúrico muy fuerte, como después se verá, las determinaciones se efectúan con resultados aceptables. Esto constituye una feliz circunstancia por la facilidad que siempre existe para transformar cualquier otra sal en sulfato.

Como podrá observarse los análisis se llevan hasta un límite tal que entra en el campo del semi-micro análisis. Sin embargo, como ya se advierte, se ha procedido por pesada en balanza de análisis, ya que en nuestro laboratorio no disponemos de la especial necesaria para este tipo de problemas. Eso por lo que respecta a la muestra problema, por otra parte el factor gravimétrico



es, 0,1280; y este valor tan favorable, nos permite llegar con la pesada final a las pequeñas cantidades de cobre que en los cuadros figura.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Disolución de sulfato cúprico. Pesamos 245,5 gramos de sulfato de cobre cristalizado para preparar 5 litros de disolución. Resultó así aproximadamente al 1,25 % en Cu.

Se valoró electrolíticamente en medio sulfuriconítrico y su concentración exacta de 1,214 % en cobre.

Disolución de glicerina. Al 10 % en volumen.

Disolución de mercuritiocianato amónico al 10 %. Partimos de tiocianato mercúrico y tiocianato amónico. Se pusieron 272 gramos de $(\text{CNS})_2 \text{Hg}$ y 139,7 de CNSNH_4 (1 mol de $(\text{CNS})_2 \text{Hg}$ por cada dos moles de CNSNH_4 en una probeta de litro con muy poca agua y se deja en contacto durante 24 horas, al cabo de las cuales todo el tiocianato mercúrico se había disuelto; añadimos unos gramos más de $(\text{CNS})_2 \text{Hg}$ y los dejamos otras 24 horas. Se diluye hasta cuatro litros, con lo cual quedamos aproximadamente la concentración del mercuritiocianato amónico, al 10 %. Se deja reposar una noche y se filtra el poco precipitado que se forme al diluir.

Al líquido filtrado se le añade un 10 % más de CNSNH_4 con respecto al que se empleó para su formación.

Disolución de mercuritiocianato amónico al 2 %, para lavado de los precipitados. Partimos de la disolución de mercuritiocianato al 10 % anterior, diluyéndola convenientemente.

Disolución de mercuritiocianato amónico al 0,25 %, para lavado de los precipitados también por dilución de la del 10 %.

Técnica de la precipitación. Las muestras objeto de la valoración se pesaron para mayor exactitud (sobre todo en las de cantidades más pequeñas en cobre), se agregan en todos los casos 10 mililitros de disolución de glicerina al 10 % a cada una de ellas; también se agrega en este momento las cantidades variables de los distintos ácidos y sales, en los casos en que se estudia su influencia.

Se colocan las muestras en un baño de agua a 40° C, una vez alcanzada esta temperatura se agrega poco a poco (desde una bureta para mayor comodidad), la cantidad de reactivo mercuritiocianato amónico al 10 %; la velocidad de agregación debe ser aproximadamente de 20 mls en 10 minutos y la adición se realiza sin dejar de agitar a la temperatura antes citada.

La cantidad de reactivo conviene sea una cantidad de mls doble que los de la disolución de sulfato de cobre puesta; excepto cuando la cantidad de problema sea menor de 10 mls de aquella disolución, y a partir de esta cantidad para menores cantidades de cobre se emplearán siempre 20 mls de reactivo precipitante en total.

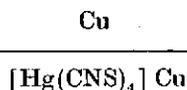
Una vez lograda la precipitación se deja reposar de una y media a dos horas. Si la temperatura ambiente es superior a 20° C se deja posar el precipitado rodeando al vaso con un baño de agua y hielo agitando de cuando en cuando, sobre todo antes de filtrar para romper el posible equilibrio de sobresaturación. Se filtra por un Gooch o un crisol filtrante de placa de vidrio.

Lavado de los precipitados. Se efectúa el lavado de los precipitados, con líquidos también enfriados, cuando la temperatura supera el límite antes indi-

cado. Se realiza primero cinco veces con la disolución de mercuritiocianato amónico al 2 % empleando cada vez 10 mls; después tres veces con disolución de mercuritiocianato amónico al 0,25 % y empleando cada vez 3 mls; y por último, una sola vez con agua.

Se lleva al desecador de cloruro de calcio durante una noche y después a la estufa entre 100 y 110° C, cuidando no sobrepasar este límite; se deja enfriar en el desecador y se pesa.

El factor gravimétrico coincidente con el estequiométrico



es igual a 0,1280.

Los primeros ensayos no se realizaron con el reactivo antes recomendado, sino con una disolución de mercuritiocianato amónico al 5 %; y a la disolución cúprica sólo se añaden 10 mls de glicerina al 10 % para complejar el cobre. La técnica de lavado del precipitado obtenido consistió en lavar primeramente cinco veces con 10 mls cada una, de una mezcla de mercuritiocianato amónico al 1 % y tiocianato amónico, también al 1 %; en la proporción de 1:1; y después tres veces con 5 mls cada vez de alcohol de 96°.

Los resultados se detallan en la tabla I.

TABLA I

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Reactivo precipitante al 5 % mls	[Hg(CNS) ₂]Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
1	0,2497	40	1,9442	0,2488	-0,0009	-0,4
2	0,2494	40	1,9442	0,2488	-0,0006	-0,2
3	0,1248	20	0,9725	0,1245	-0,0003	-0,2
4	0,1247	20	0,9709	0,1245	-0,0002	-0,1
5	0,0626	11	0,4869	0,0623	-0,0003	-0,5
6	0,0625	12	0,4876	0,0624	-0,0001	-0,2
7	0,0232	10	0,1802	0,0231	-0,0001	-0,4
8	0,0122	10	0,0947	0,0121	-0,0001	-0,8
9	0,0062	10	0,0488	0,0062	—	—
10	0,0036	10	0,0278	0,0035	-0,0001	-1,6
11	0,0017	10	0,0124	0,0016	-0,0001	-2,8

Con objeto de obtener mejores resultados, sobre todo en los ensayos con cantidades muy pequeñas de cobre, estudiamos diversas modificaciones en la técnica de lavado, que no presentamos para no alargar demasiado, y que resumimos así:

Primero.—Cinco lavados con 10 mls de mercuritiocianato amónico al 2 %, sin exceso de tiocianato amónico.

Segundo.—Tres lavados con 3 mls de mercuritiocianato amónico al 0,25 %, sin exceso de tiocianato amónico.

Tercero.—Un solo lavado con 5 mls de agua.

De esta manera, y en estos casos con cantidades muy pequeñas de cobre, empleando siempre la técnica indicada y en todas las experiencias 10 mls de disolución de glicerina al 10 % en volumen, es como se han obtenido los resultados que se indican en la tabla II.

TABLA II

Exp. n.º	Cobre puesto en grs x 100	Reactivo precipitante al 5 % mls	[Hg(CNS) ₂]Cu precipitado grs	Cobre encontrado en grs x 100	Diferencias en grs de Cu x 100	Error aprox. ‰
1	0,7463	10	0,0582	0,7450	-0,0013	-0,2
2	0,6328	10	0,0496	0,6349	0,0021	0,3
3	0,4930	10	0,0386	0,4941	0,0011	0,2
4	0,1689	10	0,0136	0,1741	0,0052	0,6

Posteriormente se ha empleado como reactivo precipitante, disolución de mercuritiocianato amónico al 10 %, en lugar del 5 % con que se realizaron los ensayos anteriores; tanto para las cantidades mayores como para las muy pequeñas de cobre; con los resultados que se indican en la tabla III.

TABLA III

Exp. n.º	Cobre puesto en grs	Reactivo precipitante al 10 % mls	[Hg(CNS) ₂]Cu precipitado grs	Cobre encontrado en grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. ‰
1	0,2018	32	1,5790	0,2021	0,0003	0,1
2	0,1011	20	0,7616	0,1013	0,0002	0,3
3	0,0506	20	0,3968	0,0508	0,0002	0,4
4	0,0123	20	0,0969	0,0123	—	—
5	Cobre puesto en grs x 100 0,6078	20	0,0475	Cobre encontrado en grs x 100 0,6080	Diferencias en grs de Cu x 100 0,0002	0,03

Creemos sería de mucho interés, un estudio más detenido de esta valoración a escala semimicro, mas a nosotros, no nos ha sido posible impulsar los trabajos en esta escala, por no disponer de balanza apropiada.

V

LA DETERMINACION DEL COBRE COMO MERCURITIOCIANATO EN MEDIO ACIDO

La gravimetría del cobre que estudiamos, puede realizarse no sólo en medio neutro sino también en medio ácido, sin lo cual, como es lógico, no tendría interés práctico; ya que para la determinación del cobre partiendo de minerales, del estado metálico, o de ciertas aleaciones es preciso disolver previamente la muestra en diferentes ácidos o mezcla de éstos.

Por otra parte, además de los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico o de sus mezclas más usuales para los ataques, resultaba de interés ensayar la gravimetría en presencia de ácidos tales como el acético y sobre todo el fosfórico con miras a complejar al hierro férrico, ión que siempre acompaña al cobre en las muestras naturales o manufacturadas objeto de análisis. Estas determinaciones de Cu en presencia de hierro, ha resultado a nuestro modo de ver, lo más destacado de esta labor.

Las determinaciones en medio clorhídrico son las menos recomendables. Cosa que se comprende, ya que la solubilidad de la especie $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Cu}$ aumenta en presencia de hidrácidos por la constante de complejidad del ión $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^-$. Resulta por esta causa muy inconveniente la presencia de iones Cl^- , incluso en medio no ácido, por la impurificación del mercuritiocianato cúprico que obedece a la formación parcial y coprecipitación con $[\text{Hg}(\text{Cl})_4]\text{Cu}$.



PARTE EXPERIMENTAL

A.—Determinaciones en medio sulfúrico

La técnica seguida es la ya expuesta anteriormente, aumentándose progresivamente la cantidad de ácido sulfúrico añadido, para estudiar su influencia.

Las determinaciones se han efectuado empleando en todos los ensayos 1 mls de ácido sulfúrico y 10 mls de disolución de glicerina al 10 %.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla IV.

TABLA IV

Exp. n.	Cobre puesto grs	Reactivo precipitante al 5 % mls	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
1	0,1249	20	0,9710	0,1243	-0,0006	-0,2
2	0,0624	10	0,4856	0,0622	-0,0002	-0,3
Determinaciones en presencia de 10 mls de ácido sulfúrico 5N y de 10 mls de disolución de glicerina al 10 %.						
1	0,1243	20	0,9692	0,1241	-0,0002	-0,2
2	0,0623	10	0,4786	0,0613	-0,0010	-1,6
3	0,0230	10	0,1825	0,0234	0,0004	1,7
4	0,0123	10	0,0992	0,0127	0,0004	2,8
	en grs x 100			en grs x 100	en grs x 100	
5	0,6158	10	0,0488	0,6246	0,0088	1,4
6	0,3780	10	0,0297	0,3802	0,0022	0,6

Los valores consignados en la siguiente tabla V, fueron obtenidos, empleando, para complejar el cobre, disolución de glicerina al 20 % (de la que se utilizó siempre 10 mls), en lugar de la que veníamos empleando al 10 %.

Para la determinación en presencia de 5 mililitros de ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,83$) se pensó en rebajar la acidez con disolución concentrada de fosfato disódico que se añade gota a gota, hasta viraje del amarillo de metanilo del cual se emplean dos gotas.

El volumen inicial fué llevado siempre a unos 70 mls.

La cantidad de reactivo precipitante, mercuritiocianato amónico al 10 %, con exceso de tiocianato amónico, fué el doble del número de mililitros de solución del sulfato de cobre empleada, para los ensayos en que el cobre se encontraba en una cantidad mayor de 0,12 grs; y de 10 mls para los que contenían menos de 0,06 grs.

La cantidad de disolución de glicerina, fué siempre de 10 mls al 20 %.

Los resultados se resumen en la tabla VI.

TABLA V

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Reactivo precipi- tante al 5 % mls	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias grs	Error aprox. %
Determinaciones en presencia de ácido sulfúrico 5N y disolución de glicerina al 20 %.						
1	0,1245	20	0,9764	0,1243	-0,0002	-0,2
Determinaciones en presencia de 3 mls de ácido sulfúrico concentrado y de glicerina al 20 %.						
1	0,1493	24	1,1609	0,1486	-0,0007	-0,5
2	0,1244	20	0,9712	0,1243	-0,0001	-0,1
3	0,0623	10	0,4864	0,0623	—	—
4	0,0249	10	0,1950	0,0250	0,0001	0,4
5	0,0123	10	0,0972	0,0124	0,0001	0,8
	<u>Cobre puesto en grs x 100</u>			<u>Cobre encontrado en grs x 100</u>	<u>Diferencias en grs de Cu x 100</u>	
6	0,6201	10	0,0490	0,6272	0,0071	1,1
7	0,3707	10	0,0278	0,3558	-0,0119	-3,2

TABLA VI

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Cantidad de [Hg(CNS) ₂] (NH ₄) ₂ en disolución al 10 % mls	[Hg(CNS) ₂] Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias grs	Error aprox. %
1	0,2492	40	1,9354	0,2477	-0,0015	-0,6
2	0,1248	20	0,9660	0,1236	-0,0012	-0,9
3	0,0628	10	0,4943	0,0633	0,0005	0,8
4	0,0556	10	0,4356	0,0558	0,0002	0,2

B.—Determinaciones en medio nítrico

Las determinaciones fueron realizadas, empleando en todos los ensayos, disolución de glicerina al 20 %, y 2,5 mls de ácido nítrico concentrado ($d = 1,33$) para un volumen total de líquido, antes de la precipitación de 70 mls.

Pudo apreciarse el ataque (mayor que con el sulfúrico), en estas condiciones del mercuritiocianato cúprico por el ácido nítrico.

El error debido a esta causa aumenta con el tiempo, operando rápidamente se logran los resultados de la Tabla VII, que se exponen a continuación:

TABLA VII

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Reactivo precipitante al 5 % mls	[Hg(CNS),]Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias grs	Error aprox. %
1	0,1496	24	1,1616	0,1487	-0,0009	-0,6
2	0,1250	20	0,9653	0,1236	-0,0014	-1,1
3	0,0251	10	0,1967	0,0252	0,0001	0,4
	<u>Cobre puesto en grs x 100</u>			<u>Cobre encontrado en grs x 100</u>	<u>Diferencias en grs de Cu x 100</u>	
4	0,6224	10	0,0482	0,6170	-0,0054	-0,9
5	0,1200	10	0,0101	0,1293	0,0009	7,7

Sin embargo, a pesar de los números expuestos el ataque del precipitado condujo a resultados negativos mucho más erróneos si no se realizaba la filtración y el lavado muy rápidamente.

Primeramente decidimos neutralizar las muestras nítricas, para corregir los defectos apuntados y probamos con NaOH en disolución al 17 % empleando anaranjado de metilo como indicador (2 gotas) y al final como precaución de que el ligero exceso de NaOH pudiera precipitar algo de hidróxido cúprico, añadimos unas gotas de ácido acético glacial (5 gotas).

Se emplearon en todos los ensayos unos 5 mls de ácido nítrico ($d = 1,33$) para un volumen total antes de la precipitación que varía entre los 40 y 70 mls. La disolución de glicerina fué de 10 % y utilizando siempre 10 mls.

El reactivo precipitante fué mercuritiocianato amónico al 10 % con exceso de tiocianato amónico.

En la tabla VIII se resumen los resultados obtenidos.

Se ha ensayado rebajar la acidez con acetato sódico utilizando también el amarillo de metanilo. Los medios acéticos, como se verá en la pág. 384, son muy convenientes para una buena precipitación.

Se empezó empleando en los ensayos de una primera serie de determinaciones, disolución de glicerina al 20 %; y reactivo mercuritiocianato amónico al 5 %, sin exceso de tiocianato amónico.



TABLA VIII

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Na OH al 17 % mls	Acido acético glacial gotas	Volumen total antes de la pre- cipitación mls	Reactivo precipitante al 10 % con exceso de tiocianato mls	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encon- trado grs	Diferencias grs	Error aprox. %
1	0,1004	15	5	70	20	0,7933	0,1015	0,0011	1,1
2	0,1003	14,4	5	60	20	0,7903	0,1012	0,0009	0,9
3	0,0505	14,7	3	45	20	0,4010	0,0513	0,0008	1,6
4	0,0122	15,3	3	42	20	0,1002	0,0118	-0,0004	-3,4
	Cobre puesto en grs x 100						Cobre encontrado en grs x 100	Diferencias en grs de Cu x 100	
5	0,5305	15,3	3	40	20	0,0442	0,5658	0,0353	6,6

TABLA IX

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Glicerina al 20 % añadida mls	Acido nitríco conc. d=1,33 mls	Acetato sódico al 40 % mls	Reactivo precipi- tante al 5 % mls	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encon- trado grs	Diferencias grs	Error aprox. %
1	0,1495	10	5	18	24	1,1582	0,1483	-0,0012	-0,8
2	0,1249	10	5	18	20	0,9540	0,1221	-0,0028	-2,4
3	0,0627	10	5	18	10	0,4593	0,0588	-0,0039	-6,2

NUEVAS COPRIMETRÍAS



UNIVERSIDAD DE MURCIA

La disolución de acetato sódico, conviene sea bastante concentrada (al 40 %) para no diluir innecesariamente el problema.

El volumen de los ensayos, antes de añadir el reactivo precipitante, fué en todos los casos de unos 70 mls. Además, se ha procedido dejando reposar el precipitado suficiente tiempo, sin la premura operaria que tuvimos en el medio nítrico solo, sin neutralización alguna.

La Tabla IX muestra estos ensayos.

Como puede observarse los errores siguen siendo considerables, en cuanto la cantidad de cobre resulta más pequeña, y no se consiguió ninguna mejora.

Pensando lógicamente, que la agresividad del ácido nítrico, aun llevando el medio al pH correspondiente al viraje del amarillo de metanilo, se debería al nitroso que lleva aquél, se efectuaron las determinaciones, con glicerina al 10 % y 5 mls de ácido nítrico concentrado ($d = 1,33$) pero agregando 1,7 grs de urea sólida, y calentando para descomponer totalmente el NO_2H .

El volumen total de líquido, antes de la precipitación, se llevó a unos 60 mls. Como reactivo precipitante se hizo uso de disolución de mercuritiocianato amónico al 10 % en vez del 5 %.

Los resultados se resumen en la Tabla X.

TABLA X

Exp. n.	Cobre puesto grs	Reactivo precipitante al 10 % mls	$[\text{Hg}(\text{CNS})_2]$ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias grs	Error aprox. %
1	0,1009	20	0,7991	0,1023	0,0014	1,3
2	0,0507	20	0,4032	0,0516	0,0009	1,8
3	0,0248	20	0,1986	0,0254	0,0006	2,4
4	0,0126	20	0,1007	0,0129	0,0003	2,4
5	0,0058	20	0,0466	0,0060	0,0002	3,5

Los errores pasan ahora a tener signo positivo pero se deben a la coprecipitación del nitrato de urea que incluso se deposita, si las cantidades de ácido nítrico y urea son grandes.

Prosiguiendo los ensayos, con urea, de la cual empleamos un gramo, se han neutralizado los 5 mls de ácido nítrico ($d = 1,33$) puestos en todos los casos con NaOH al 17 % empleando el amarillo de metanilo, sin gran diferencia en los resultados, pero un poco mejores que los de la Tabla VIII sin urea.

El volumen de glicerina al 10 % fué siempre de 10 mls y el volumen total antes de la precipitación se llevó en todos los ensayos a unos 50 mls.

El reactivo precipitante fué del 10 % con exceso de tiocianato amónico.

Los resultados se dan en la Tabla XI

Mejores resultados podrían obtenerse aún, empleando ácido sulfámico, en lugar de urea, para la descomposición del ácido nitroso. No pudiendo emplearlo por no tenerlo a nuestra disposición.

En las valoraciones que siguen y se resumen en la Tabla XII la acidez nítrica se ha reducido a 3 mls de ácido nítrico concentrado de $d = 1,33$; tam-

bien se ha reducido la cantidad de urea, por lo que no existiendo aquellas causas de error, los valores son aceptables.

Posteriormente a los ensayos de neutralización parcial de la acidez nítrica con acetato sódico y NaOH (tablas VIII y IX) en presencia de amarillo de metanilo y anaranjado de metilo respectivamente, como indicadores, pudimos comprobar que también se obtenían muy buenos números, utilizando mercuritiocianato amónico al 10 % (en lugar del 5 %) y disolución de glicerina al 10 % (en lugar del 20 %).

La cantidad de ácido nítrico ($d = 1,33$) ha sido en todos los ensayos de 5 mls.

Así se obtuvieron los valores numéricos consignados en las tablas XIII y XIV.

TABLA XI

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Na OH al 17 % mls	Reactivo precipitante al 10 % con exceso de tiocianato mls	[Hg(CNS) ₄]Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
1	0,1009	15,5	20	0,7954	0,1018	0,0009	0,9
2	0,0503	15,5	20	0,3967	0,0508	0,0005	1,0
3	0,0246	15,5	20	0,1969	0,0252	0,0006	2,4
4	0,0127	15,5	20	0,1026	0,0131	0,0004	3,1
	Cobre puesto en grs x 100				Cobre encontrado en grs x 100	Diferencias en grs de Cu	
5	0,5399	15,5	20	0,0438	0,5606	0,0207	3,9

TABLA XII

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Urea sólida añadido grs	Volumen total antes de la preci- pitación mls	Reactivo precipi- tante al 10 % mls	[Hg(CNS) ₄]Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox %
1	0,1010	1	60	20	0,7964	0,1019	0,0009	0,9
2	0,0252	1	60	20	0,1988	0,0254	0,0002	0,8
3	0,0128	1	60	20	0,1021	0,0131	0,0003	2,3
	Cobre puesto en grs x 100					Cobre encontrado en grs x 100	Diferencias en grs de Cu x 100	
4	0,5730	1	60	20	0,0442	0,5660	-0,0070	-1,2

TABLA XIII

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Solución al 40 % de ace- tato sódico mls	Volumen total antes de la pre- cipitación mls	Reactivo pre- cipitan- te al 10 % sin tiocia- nato	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox %
1	0,2512	19'5	72	40	1,9732	0,2526	0,0014	0,6
2	0,2017	20	72	32	1,5858	0,2030	0,0013	0,6
3	0,1009	20	72	20	0,7964	0,1019	0,0010	1,0
4	0,0503	20	72	20	0,3988	0,0510	0,0007	1,4
5	0,0259	20	40	20	0,2065	0,0264	0,0005	1,9
6	0,0157	20	40	20	0,1278	0,0163	0,0006	3,8
7	0,0048	20	35	20	0,0384	0,0049	0,0001	2,1

TABLA XIV

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Solución al 40 % acetato sódico mls	Volumen total antes de la pre- cipitación mls	Reactivo pre- cipitante al 10% más 0,1 % de tioocianato amónico mls	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs	Error aprox. %
1	0,2015	22	85	32	1,5811	0,2024	0,0009	0,4
2	0,2012	20	65	32	1,5740	0,2015	0,0003	0,2
4	0,1012	22	85	20	0,7974	0,1021	0,0004	0,4
3	0,1017	20	65	20	0,7951	0,1018	0,0006	0,6
5	0,0122	21	50	20	0,0966	0,0124	0,0002	1,6
6	0,0122	23	53	20	0,0972	0,0124	0,0002	1,6
7	Cobre puesto en grs x 100 0,4571	20	40	20	0,0355	Cobre encontrado en grs 0,4544	Diferencias en grs de Cu x 100 -0,0027	-0,6
8	0,4492	20	50	20	0,0350	0,4480	-0,0012	-0,3

NUEVAS CUPRIMETRIAS



C.—Determinaciones en medio acético

En estas determinaciones se empleó glicerina al 10 % y reactivo precipitante, también al 10 %, adicionado de un exceso de 0,1 % de tiocianato amónico respecto a la cantidad de este tiocianato que se empleó para la formación del complejo $[\text{Hg}(\text{CNS})_4](\text{NH}_4)_2$.

Todos los ensayos se realizaron en presencia de la misma cantidad de ácido acético glacial, que fué de 5 mls.

Los resultados se indican en la siguiente tabla XV.

TABLA XV

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Reactivo precipitante al 10 % mls	$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Cu}$ precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
1	0,2011	32	1,5656	0,2004	-0,0007	-0,3
2	0,1004	20	0,7820	0,1001	-0,0003	-0,3
3	0,0506	20	0,3946	0,0505	-0,0001	-0,2
4	0,0256	20	0,1992	0,0255	-0,0001	-0,4
	Cobre puesto en grs x 100			Cobre encontrado en grs x 100	Diferencias en grs de Cu x 100	
5	0,4573	20	0,0354	0,4531	-0,0042	-0,9

Cuyos resultados creemos de interés, a pesar de la determinación n.º 5 en que el error % por defecto es de 0,9; pero hay que tener en cuenta que estas cantidades de cobre en la muestra entran en el campo del semimicroanálisis, y nosotros seguimos una técnica de macroanálisis; lo que pone de manifiesto la columna de «Diferencias en grs de Cu», prueba el buen resultado de estas determinaciones.

D.—Determinaciones en medio fosfórico

Se efectúan en análogas condiciones a las empleadas en medio acético. Así se empleó, disolución de glicerina al 10 %; disolución de reactivo precipitante, también al 10 %; y se agregó a todos los ensayos unos 5 mls de ácido fosfórico glacial para un volumen total de líquido problema (antes de la precipitación) de 18 a 45 mls.

Los resultados se resumen en la siguiente

TABLA XVI

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Reactivo precipi- tante al 10 % mls	[Hg(CNS) ₂] ₄ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
1	0,1013	20	0,7960	0,1019	0,0006	0,6
2	0,0509	20	0,4005	0,0513	0,0004	0,8
3	0,0255	20	0,2012	0,0257	0,0002	0,8
4	0,0131	20	0,1030	0,0132	0,0001	0,8
5	0,0042	20	0,0336	0,0043	0,0001	2,8

E.—Determinaciones en medio clorhídrico

Los siguientes ensayos se han realizado en medio clorhídrico; en este caso siempre se ha neutralizado dicho ácido, desde el primer momento con disolución al 40 % de acetato sódico; transformando por tanto la acidez clorhídrica en acética. Aun así, como sospechábamos, la presencia de iones Cl⁻, perturba extraordinariamente la gravimetría del cobre como mercuritiocianato cúprico, por causa de la sustitución en la red, de algo de CNS⁻ por Cl⁻; los resultados resumidos en los cuadros siguientes, confirman plenamente esta presunción. Y como podrá observarse, los valores numéricos obtenidos, lo son por defecto (ya que el peso del Cl es 35,5 y el CNS pesa 42).

Por otra parte, la influencia de los Cl⁻ es favorecedora de la sobresaturación de la especie. Por este motivo los ensayos efectuados con pequeñas cantidades de cobre, no precipitan con el reactivo, ni aún después de un reposo de 24 horas.

Se han empleado en todos los ensayos, 10 mls de disolución de glicerina al 10 %; 7 ml de ácido clorhídrico (d = 1,12); y 18 mls de disolución de acetato sódico al 40 %.

Llevándose siempre el volumen total del líquido problema (antes de la precipitación) a unos 90 mls.

Los resultados se dan en la tabla XVII.

TABLA XVII

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Cantidad de [Hg(CNS) ₂] ₄ en solución al 5 % mls	[Hg(CNS) ₂] ₄ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias grs	Error aprox. %
1	0,1494	24	1,1540	0,1477	-0,0017	-1,13
2	0,1248	20	0,9630	0,1233	-0,0015	-1,20
3	0,0628	10	0,4702	0,0602	-0,0026	-4,14
4	0,0247	10	0,1842	0,0236	-0,0011	-4,44
5	0,0063	10	Precipitó muy poco a las 24 horas.			
6	0,00116	10	No precipitó ni a las 24 horas.			

Para disminuir la acción perturbadora del Cl^- se efectuaron ensayos con mayor cantidad de reactivo precipitante (poniendo en todos 20 mls en lugar de 10) para, aumentando así el valor de $[\text{CNS}^-]$ disminuir la cantidad de Cl^- que con estos se intercambien. Además para aumentar la velocidad de precipitación y disminuir la sobresaturación sobre todo, para las cantidades más pequeñas de cobre.

No presentamos los números obtenidos, por no haberse mejorado los resultados.

Para observar si la agresividad del HCl se debe a una acción conjunta de los Cl^- y H^+ , se procedió a determinar el cobre en presencia de iones Cl^- , pero por adición de NaCl sin acidez externa. Y así se han efectuado los ensayos resumidos en la tabla XVIII, en los cuales, a todos ellos, se ha agregado 10 mls de disolución al 10 % de cloruro sódico, sin adición de ácido, y para la precipitación se ha utilizado el reactivo mercuritiocianato amónico al 10 %; la cantidad de glicerina fué igualmente de 10 mls de la del 10 % y se pusieron también 10 mls de la disolución de acetato sódico al 40 %.

Como puede verse, los resultados son sobre poco más o menos, tan inaceptables como los que se obtienen en presencia de Cl^- y en medio ácido.

La resolución de este problema se consigue como se verá después (pág. 393) por un método de doble precipitación.



TABLA XVIII

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Volumen total de la solución an- tes de la pre- cipitación mls	Cantidad de [Hg(CNS) ₂] ₄ (NH ₄) ₂ en solu- ción al 10 % mls	[Hg(CNS) ₂] ₄ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias grs	Error aprox %
1	0,2492	50	40	1,9230	0,2461	-0,0031	-1,24
2	0,1248	50	20	0,9646	0,1235	-0,0013	-1,04
3	0,0625	50	15	0,4805	0,0615	-0,0010	-1,60
4	0,0250	50	15	0,1911	0,0245	-0,0005	-2,00
5	0,0123	50	20	0,0924	0,0118	-0,0005	-4,14
6	0,0062	45	20	0,0460	0,0059	-0,0003	-4,83
7	0,0011	45	20	No precipitó			

TABLA XIX

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Hierro añadido grs	Acido fosfórico glacial mls	Fe ³⁺ /Cu ²⁺	[Hg(CNS) ₂] ₄ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
1	0,2013	0,2	1	1	1,5827	0,2026	0,0013	0,6
2	0,1004	0,1	1	1	0,7896	0,1011	0,0007	0,7
3	0,0503	0,1	1	2	0,3960	0,0507	0,0004	0,8
4	0,0056	0,1	1	20	0,0462	0,0059	0,0003	5,3

NUEVAS CUPRIMETRÍAS



UNIVERSIDAD DE MURCIA

VI

LA DETERMINACION DEL COBRE COMO MERCURITIOCIANATO EN PRESENCIA DE Fe^{3+} , EN MEDIO FOSFORICO

Como ya se dijo, constituye la parte más destacada de este trabajo, habiéndose logrado las gravimetrías del cobre en presencia de hierro con sólo un 4 por mil del primero.

Como es sabido, el Fe^{3+} no precipita con el ión $[Hg(CNS)_4]^-$ ya que el mercuritiocianato férrico es bastante soluble. Sin embargo, sin la acción complejante del fosfórico, el $[Hg(CNS)_4]Cu$ cooprecipitaría parcialmente con algo de aquél. También coopera para la inhibición del hierro férrico, la presencia de la glicerina. Si el hierro se encuentra bajo la forma de hierro ferroso, debemos oxidarle previamente a férrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Determinaciones de Cu^{2+} en presencia de Fe^{3+} en medios fosfóricos

Las determinaciones en presencia de hierro, se han efectuado utilizando el poder complejante del ácido fosfórico para dicho catión, según la técnica experimental siguiente.

A la cantidad pesada de disolución de sulfato cúprico, de que partimos, se le añade primero 10 mls de disolución de glicerina al 10 % para que se forme el complejo $[Cu(C_3H_5O_3)_2] SO_4 \cdot H_2O$ que determina la formación más lenta y en mayor estado de pureza del mercuritiocianato de cobre.

Seguidamente añadimos las cantidades variables de disolución de sulfato férrico-amónico al 1,2 % en Fe^{3+} (con las que introducimos los Fe^{3+} en los problemas) y después las cantidades, también variables hasta encontrar las óptimas, de ácido fosfórico glacial, y enseguida se lleva todo, en baño maría a 40° C y lentamente se vierte gota a gota y agitando, el reactivo precipitante;



esto, para que no se modifique la temperatura indicada y que sea lenta la formación de los cristales.

Como ya se ha dicho, la cantidad de reactivo precipitante, depende de la cantidad empleada de sulfato cúprico, habiéndose encontrado, que es suficiente emplear, para cantidades de cobre mayores de 0,1 grs en 10 mls de disolución, el doble número de mililitros, de la disolución del reactivo precipitante, al 10 %. Una vez terminada la precipitación, se deja en reposo durante dos horas por lo menos, enfriando con hielo, si la temperatura ambiente es superior a los 20° C.

A continuación, se filtra por filtro de placa de vidrio poroso; pues se ha observado que, empleando crisoles con amianto, la filtración de todos los ensayos que se han hecho en medio fosfórico, es extremadamente lenta al principio y puede llegar a hacerse muy penosa, sin duda por un probable ataque de la fibra de amianto por el ácido fosfórico, ya que se observa, que ésta, se hincha y vuelve un poco viscosa. Fué ésta, la causa por la que hubimos de emplear crisoles filtrantes Rossich. De esta manufactura, recomendamos el n.º 3, que sirven muy bien a nuestro propósito.

Los lavados de los precipitados, se han efectuado, en general (aparte de algunos ensayos especiales, que se indican), de la siguiente manera: primeramente cinco lavados con 10 mls en cada uno de ellos, con disolución del reactivo precipitante al 2 %; después, tres lavados con 3 mls en cada uno de ellos, con disolución del mismo reactivo al 0,25 %; y por último un lavado con 5 mls de agua destilada. Se procede en todos ellos, primero la adición de los líquidos de lavado, que se dejan escurrir por sí solos, y se succiona después suavemente con la trompa; conviene después, dejar el crisol filtrante en desecador de cloruro cálcico, antes de desecar en la estufa a 105° C.

Así se han obtenido los resultados de la tabla XIX.

Como puede observarse, los resultados son buenos para mezclas de cobre con hierro, con tal que la relación Fe^{3+}/Cu^{2+} no sea muy grande.

Tendiendo pues a ampliar los límites de validez para relaciones mayores, que son las que interesan más, con miras a la determinación de cobre en aleaciones ferrosas, y como quiera que los errores lo son por exceso, se ha procedido a aumentar la cantidad de ácido fosfórico complejante de los Fe^{3+} , sobre todo para las mayores relaciones Fe^{3+}/Cu^{2+} a las que por otra parte, corresponden las menores cantidades absolutas de Cu^{2+} .

Los valores de la tabla XX que sigue, se han obtenido utilizando la misma técnica, ya recomendada, pero añadiendo seis mls de ácido fosfórico en lugar de uno a la mezcla, antes de la precipitación. Y además, para los cinco primeros lavados de los precipitados, se emplea disolución de mercuritiocianato amónico al 2 % (como antes) pero adicionando de un 5 % en volumen de ácido fosfórico glacial.

Los números obtenidos, son bastantes aceptables si se tiene en cuenta que el contenido en cobre de las muestras que se valoran, llega a ser tan pequeño como un 4 por mil.

Todavía se ha mejorado la técnica en estos casos según un método cómodo de descomposición del mercuritiocianato cúprico, y nueva precipitación, que será expuesto en VII.

TABLA XX

Exp. n.º	Cobre puesto grs	Hierro añadido grs	Acido fosfórico glacial mls	Fe ³⁺ /Cu ²⁺	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
1	0,0502	0,1	2	2	0,3926	0,0503	0,0001	0,2
2	0,0259	0,1	2	4	0,2036	0,0261	0,0002	0,8
3	0,0509	1,2	6	25	0,4054	0,0519	0,0010	2,0
4	0,0259	1,2	6	50	0,2080	0,0266	0,0007	2,7
5	0,0053	1,2	6	250	0,0426	0,0055	0,0002	3,8

VII

DETERMINACIONES DE COBRE COMO MERCURITIOCIANATO EN PRESENCIA DE Fe^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} POR UNA TÉCNICA DE DOBLE PRECIPITACION

Prosiguiendo los ensayos para mejorar aun más las condiciones de precipitación del Cu^{2+} , como mercuritiocianato, cuando se encuentre en presencia de hierro, y en general aunque no formen complejos con el ácido fosfórico se pensó en acudir al clásico sistema de disminuir los errores de adsorción por redisolución del compuesto $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Cu}$ formado en una primera precipitación reprecipitándolo de nuevo. Sin embargo, el ataque de la especie no es posible realizarlo con nítrico y bromo con tal fin, pues ya hemos mostrado que la presencia de ambos en el medio, sólo determinaría cambiar la causa del error, sin ventaja para la gravimetría.

Se resolvió aprovechándonos de la facilidad de descomposición de los mercuritiocianatos por el NH_3 . En efecto, a pH alto el amoníaco descompone al mercuritiocianato cúprico dejando al Cu^{2+} disuelto en forma de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y al Hg^{2+} bajo la forma insoluble de $\text{HgO} \cdot \text{HgNH}_2 \cdot \text{CNS}$. Iones trivalentes como el Fe^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} quedan también como hidróxidos. Lavados previos del mercuritiocianato cúprico resultante de la primera precipitación por decantación, seguidos de la redisolución por el sulfúrico, dejarán de nuevo al Cu^{2+} , ya en presencia de una menor proporción de iones extraños, en condiciones de ser reprecipitado. Mas tampoco puede procederse sin precaución especial, pues la redisolución de aquellas dos especies en sulfúrico, determinaría la reacción de los iones Cu^{2+} y CNS^- , que no tiene lugar en medio amoniacal, con la formación



de sulfocianuros de cobre; la precipitación subsiguiente con mercuritiocianato amónico no conduciría pues a un $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Cu}$ puro.

Mas, si al medio amoniaco se añade sulfocianuro amónico, éste re-disuelve al sulfocianuro de la base de Millon sin insolubilizar al cobre, obteniéndose un líquido que puede verterse, según la técnica de costumbre, sobre un medio en el que al mismo tiempo que glicerina, exista mercuritiocianato amónico. En tales condiciones precipita bien el mercuritiocianato cúprico y no queda contaminado con los sulfocianuros cúprico y cuproso.

Esta técnica, asociada algunas veces, al empleo del fosfórico en la primera de las precipitaciones, nos ha conducido a excelentes resultados, para las determinaciones de cobre en presencia de los iones trivalentes antes indicados.

PARTE EXPERIMENTAL

A).—Determinación de Cu^{2+} en presencia de Fe^{3+}

La técnica experimental seguida en las determinaciones que se exponen a continuación, fué la siguiente: se realiza una primera precipitación, según ya se ha explicado repetidamente, con la única diferencia de que se hace en presencia de 20 mls de disolución al 18 % de fosfato disódico, y de un ml de ácido sulfúrico concentrado; que se agrega a la disolución problema antes del fosfato disódico, al objeto de evitar la precipitación de fosfato de cobre.

El precipitado de $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Cu}$ obtenido, se decanta, cuidando de que al filtro no pasen, sino cantidades mínimas del precipitado, pues a pesar de su gran densidad, siempre sobrenada y trepa por las paredes del vaso, una fina película del mismo, y es inevitable que pase algo de éste al filtro. La casi totalidad del precipitado se queda en el vaso, y se lava una o dos veces con la disolución de mercuritiocianato amónico al 2 % adicionado de un 5 % de ácido fosfórico glacial; se deja posar antes de cada decantación, en todos los lavados.

El precipitado así lavado, que queda en el vaso, se descompone ahora, con amoniaco diluido (25 mls de amoniaco de $d = 22^\circ$, llevados hasta 200 mls. de disolución, con agua destilada); de esta disolución amoniaco, se emplean los mls necesarios, aunque siempre en ligero exceso, para descomponer todo el precipitado, lo que se reconoce porque se transforma de verde obscuro en el amarillo del tiocianato de la base de Millon, ayudando a esta descomposición con la adición de dos gotas de una disolución de hidróxido sódico al 20 %. Seguidamente se va agregando disolución concentrada al 50 % de tiocianato amónico, gota a gota, hasta que todo el compuesto amarillo se disuelve, quedando el líquido de color azul intenso, debido al complejo de cupriammina. En el medio transparente, se puede fácilmente notar un ligero precipitado de hidróxido férrico.

En vaso aparte, se mezclan, ácido sulfúrico 5 N en cantidad equivalente a la de amoniaco empleado en la descomposición anterior, mas un ligero ex-



ceso, ya que la acidez sulfúrica libre, no perjudica para la precipitación del mercuritiocianato de cobre, como ya hemos indicado; a este ácido, como decimos, se agregan 10 mls de glicerina al 10 % y una cantidad del reactivo mercuritiocianato amónico al 10 % (sin exceso de tiocianato amónico) igual a la empleada en la primera precipitación. Sobre esta mezcla, llevada a 40° C y agitando constantemente, se vierte poco a poco el líquido azul antes obtenido; se deja enfriar y reposar durante dos horas, en baño de agua y hielo, si la temperatura ambiente es superior a 20° C, agitando de vez en cuando para evitar la sobresaturación y se filtra por el mismo filtro de placa de vidrio poroso previamente pesado, que se utilizó para la decantación y que contiene las pequeñas porciones del precipitado que pasaron durante los lavados.

Finalmente, este último precipitado se lava siguiendo las mismas normas de costumbre, e igualmente se deseca y pesa.

Los resultados obtenidos se consignan en la siguiente tabla XXI.



TABLA XXI

Cobre puesto	Hierro añadido	Fosfato disódico al 18%	Acido sulfúrico concentrado	Fe ²⁺ /Cu ²⁺ aprox.	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado	Cobre encontrado	Diferencias en grs de Cu	Error aprox %
grs	grs	mls	mls		grs	grs		
0,0257	1,33	20	1	52	0,1988	0,0254	- 0,0003	- 1,2
0,0254	1,33	20	1	52	0,1950	0,0250	- 0,0004	- 1,6
0,0123	1,23	20	1	106	0,0970	0,0124	0,0001	0,8
0,0122	1,33	20	1	106	0,0962	0,0123	0,0001	0,8
0,0070	1,33	20	1	220	0,0536	0,0069	- 0,0001	- 1,4

B)—Determinaciones de Cu^{2+} en presencia de Al^{3+}

Se ha utilizado una disolución de sulfato aluminico al 2,6 % en agua destilada, de la cual se ha tomado en todos los ensayos un volumen que corresponde aproximadamente a un gramo de aluminio.

El reactivo precipitante es como siempre, mercuritiocianato amónico al 10 % adicionado de 0,1 % de tiocianato amónico, y se efectúa la reacción en presencia de 10 mls de glicerina al 10 %.

La segunda precipitación se efectuó según la técnica que ya se expuso en A), con la única diferencia de que en lugar de utilizar ácido fosfórico, como allí empleábamos, se sustituye aquí con ácido sulfúrico 5N. Se observa en estas segundas precipitaciones, que al ser disuelto el precipitado amarillo de tiocianato de la base de Millon, por la disolución de tiocianato amónico al 50 %, se perciben claramente las pequeñas porciones de hidróxido aluminico precipitado en el seno de la disolución azul del complejo de cupriammina, sobre todo en las paredes del vaso.

La técnica de lavado que se ha seguido, es también la misma, aunque no se lava con disolución de reactivo con fosfórico, sino solamente con mercuritiocianato amónico al 2 %, ya que el Al^{3+} no interfiere en la segunda precipitación, por haberse eliminado antes en casi su totalidad.

Los buenos resultados obtenidos, se resumen en la tabla XXII, que muestra que puede llegarse a valorar el Cu de una mezcla de cobre y aluminio, con sólo un 0,7 % de cobre, y esto con cantidades absolutas de cobre, tan pequeñas como siete miligramos.

TABLA XXII

Cobre puesto grs	Alumini- nio aña- dido aprox. grs	$\text{Al}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$	$[\text{Hg}(\text{CNS})_2]_{\text{Cu}}$ precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
0,2015	1	5	1,5780	0,2020	0,0005	0,2
0,0505	1	20	0,3938	0,0504	-0,0001	-0,2
0,0249	1	40	0,1964	0,0251	0,0002	0,8
en grs x 100				en grs x 100	Cu x 100	
1,2775	1	80	0,1000	1,2800	0,0025	0,2
0,7151	1	143	0,0562	0,7194	0,0043	0,6

C)—Determinaciones de Cu^{2+} en presencia de Cr^{3+}

Se ha utilizado una disolución acuosa de sulfato crómico, calculada para que por cada 10 mls empleados en todas las determinaciones, haya una riqueza en cromo de aproximadamente 1 gramo; variando, como en los casos anteriores, las cantidades de cobre en su presencia.

El reactivo precipitante, la disolución de glicerina, y las cantidades de éstos empleadas, son los mismos que anteriormente.

Para la primera precipitación, se ha utilizado como complejante, el ácido fosfórico glacial, como en el caso de las determinaciones en presencia de hierro; pero en la segunda precipitación se ha sustituido este ácido por el ácido sulfúrico 5N.

Los resultados obtenidos, bastante aceptables, se resumen en la siguiente tabla XXIII.

TABLA XXIII

Cobre puesto grs	Cromo añadido grs	Acido fosfórico glacial mls	Cr ²⁺ /Cu ²⁺	[Hg(CNS) ₂] ₂ Cu precipitado grs	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox %
0,2016	1	5	5	1,5896	0,2035	0,0019	0,9
0,0500	1	5	20	0,3924	0,0502	0,0002	0,4
0,0126	1	5	80	0,0992	0,0127	0,0001	0,8
<u>en grs x 100</u>					<u>en grs x 100</u>	<u>Cu x 100</u>	
0,5430	1	5	200	0,0411	0,5261	-0,0169	-2,1



VIII

DETERMINACIONES DE Cu^{2+} COMO MERCURITIOCIANATO
EN PRESENCIA DE Mn^{2+}

Las valoraciones intentadas en presencia de los iones divalentes, Zn^{2+} , Co^{2+} , y Cd^{2+} resultaron hasta ahora infructuosas; lo que se comprende, ya que estos iones forman mercuritiocianatos también insolubles, y cristales mixtos con el de Cu^{2+} .

Respecto al de Mn^{2+} ya es distinto, por ser soluble el mercuritiociano correspondiente.

Por otra parte, era de mayor interés, debido a su presencia en las aleaciones ferrosas.

La disolución empleada para nuestros ensayos se preparó a partir de $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en condiciones tales que, 10 mls de la disolución contuviesen aproximadamente 1 gramo de manganeso, para lo cual pesamos 76,90 grs de la sal monohidratada, y los disolvimos hasta 250 mls en agua destilada, añadiéndole unas gotas de ácido sulfúrico concentrado, para evitar la hidrólisis.

El reactivo precipitante, es el mismo que se usó para las determinaciones de Cu^{2+} en presencia de los anteriores cationes, o sea, la disolución de mercuritiociano amónico al 10 % adicionada del 0,1 % de tiociano amónico. Asimismo, la disolución acuosa de glicerina es la del 10 % en volumen, empleándose igualmente en todos los ensayos, la misma cantidad de 10 mls.

Para la descomposición del precipitado se empleó amoníaco diluído, y la misma disolución de tiociano amónico al 50 % de costumbre, y en los lavados tampoco se ha introducido variación alguna, respecto a lo ya recomendado.

Los primeros análisis no arrojaron buenos resultados, habiéndose observado que el aspecto exterior de los precipitados era peor que los obtenidos en las experiencias anteriores; lo que está de acuerdo con los valores inaceptables que se consiguieron.

El error tan grande que se observó, como decimos, en los primeros resultados, y la disparidad de los mismos, nos llevó a estudiar la variación de la técnica experimental conducente a encontrar mejores condiciones de precipitación del mercuritiocianato de cobre, cuando se encuentra en presencia de manganeso. También se hicieron tentativas de mejorar la gravimetría en esas condiciones, por la mejor eliminación de los Mn^{2+} retenidos.

En dos de los primeros ensayos, se hizo en ambos la primera precipitación, según la técnica indicada anteriormente, aunque en presencia de ácido sulfúrico, ya que hemos comprobado, que no perjudica ni interfiere en este tipo de precipitación.

En otros dos ensayos, se hizo la primera precipitación sin ácido sulfúrico; pero además, al descomponer con amoníaco, para después realizar la segunda precipitación, no se le añadió las gotas de tiocianato amónico al 50 %, sino que se separó por filtración y lavados con amoníaco, todo el cobre, al estado de cupriammina, y en este líquido azul resultante, se hizo la segunda precipitación, vertiéndola gota a gota, sobre la mezcla de ácido sulfúrico-glicerina-reactivo precipitante, dejando en el filtro el tiocianato de la base de Millon y el manganeso coprecipitado.

De todas maneras, como pudo observarse, los resultados fueron igualmente inaceptables, a pesar del buen aspecto de los precipitados, los números obtenidos demuestran palpablemente la coprecipitación del manganeso.

El grave error por exceso, debido a dicha causa, logramos corregirlo, sometiendo el precipitado de mercuritiocianato de cobre obtenido y ya lavado, en el mismo filtro de placa de vidrio poroso, a la acción de 20 mls de amoníaco diluido y caliente, seguido de tres nuevos lavados con 5 mls cada vez, del mismo amoníaco; en total se utilizaron 35 mls. A continuación se lava dos veces con 5 mls de agua caliente y unas gotas de amoníaco en ella.

En el matraz donde se recogía el líquido azul del complejo de cupriammina, se depositó, sobre el fondo y las paredes, mientras se enfriaba, un precipitado amarillo con todas las características del tiocianato de la base de Millon. Este precipitado lo disolvimos añadiendo al líquido unas gotas de disolución de tiocianato amónico al 50 %; y se vertió el conjunto sobre la mezcla de 60 mls de ácido sulfúrico 5N, 10 mls de glicerina al 10 % y 32 mls del reactivo precipitante al 10 %; se consigue



así una segunda precipitación con muy buen aspecto, y el precipitado después de lavado y seco, dió al análisis el siguiente resultado:

Cobre puesto grs	Mn ²⁺ /Cu ²⁺	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de cobre	Error aprox. o/o
0,2019	5	0,2000	- 0,0019	- 0,9

De todas maneras debemos señalar, que este error admisible, sólo se ha podido obtener en los ensayos en que se emplean cantidades de cobre del orden de 0,2 grs y para relaciones de Mn/Cu no mayores de 5.

Por este motivo, proseguimos los ensayos, para ampliar la validez del método, y con tal fin, se empleó nuevamente el ácido fosfórico glacial como complejante, que por otra parte, es más conveniente para las determinaciones de cobre en presencia de hierro y manganeso conjuntamente, que presentaremos en VII. La acidez fosfórica empleada fué fuerte y la técnica seguida no difiere de la ya indicada.

Además, en la segunda precipitación, que se hace en ausencia de tiocianato amónico al 50 %, hacemos una previa filtración por papel, después del ataque del precipitado por el amoníaco; se separa así la ammina de cobre, del tiocianato de la base de Millon y del ácido metamanganeso, que quedan en el filtro, lavando abundantemente este filtro, y con los líquidos filtrados, se hace la segunda precipitación, según la técnica señalada en la pág. 394.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla XXIV.

TABLA XXIV

Cobre puesto grs	Manganeso añadido aprox. grs	Hierro añadido aprox. grs	Cu Cu+Fe+Mn aprox.	Cobre encontrado grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. o/o
0,0499	0,15	1,0	0,04	0,0488	- 0,0011	- 2,2
0,0255	0,075	—	0,23	0,0246	- 0,0009	- 3,5
0,0192	0,075	0,5	0,03	0,0188	- 0,0004	- 2,1





IX

DETERMINACIONES DE Cu^{2+} COMO MERCURITIOCIANATO
EN PRESENCIA DE Fe^{3+} y Mn^{2+}

Reactivos utilizados

Disolución de mercuritiocianato amónico al 10 % adicionado de un 0,1 % de tiocianato amónico.

Disolución de glicerina al 10 %.

Acido fosfórico glacial.

Persulfato amónico, sólido cristalizado.

Disolución 0,01 n, de nitrato de plata.

Disolución 0,01 n. de cloruro potásico.

Disolución diluida de amoniaco (25 mls del concentrado hasta 200 mls de disolución).

Disolución de tiocianato amónico al 50 %.

Para los ensayos, nos hemos servido de la disolución de sulfato de cobre, previamente valorada con frecuencia, que venimos empleando; de sulfato férrico-amónico y de sulfato manganeso monohidratado en las distintas proporciones que se indican. Estas proporciones se ha procurado sean de entre las que corrientemente se encuentran en los productos metalúrgicos industriales más frecuentes. Tal es la muestra siguiente, expresada en gramos de metal, que ha sido objeto de los ensayos:

Hierro.	0,5	grs
Manganeso	0,075	»
Cobre	0,025	»

Esta muestra se ha preparado a partir de las sustancias ya indicadas y como es lógico, solamente con la exactitud del milígramo, la cantidad introducida de cobre.

Las demas sales, se disuelven en la menor cantidad posible de agua, y se le agrega el volumen pesado de la disolución conocida de cobre. Ahora se le añaden 20 mls de ácido fosfórico glacial y 5 gotas de disolución 0,01 n, de nitrato de plata, que sirve de catalizador de la oxidación del manganeso. Se calienta y se va agregando con cuidado y poco a poco de cada vez, pequeñas cantidades de persulfato amónico sólido, hasta 1 ó 1,5 grs en total; se deja de una a otra adición, que termine la efervescencia que se produce debido al despreñimiento de oxígeno, hirviendo hasta que ésta termine. Finalmente se deja enfriar.

Una vez frío el líquido problema, se diluye con su volumen de agua, por lo menos; se añaden igual cantidad de gotas de cloruro potásico 0,01 n, que las que se añadieron de nitrato de plata, para precipitar ésta; y se filtra y lava recogiendo estas aguas de lavado. Sobre este filtrado se precipita el cobre con el reactivo mercuritiocianato amónico al 10 % en presencia de glicerina, que siempre hemos recomendado, según la misma técnica y condiciones de temperatura (40° C), lentitud y agitación. Después de un reposo de por lo menos dos horas, se lava por decantación, se descompone con amoníaco y tiocianato amónico al 50 % y se vuelve a precipitar por segunda vez, se lava, se seca y pesa.

Con esta variación, los resultados mejoran, y aunque no definitivamente, puede considerarse el problema en vías de franca aceptación.

Tales son los valores que se indican en la siguiente tabla XXV.

TABLA XXV

Cobre puesto	Acido fosfórico glacial	Mn ²⁺ /Cu ²⁺	Amoniaco diluído empleado	Acido fosfórico glacial en la 2 ^a preceptu. mls	Reactivo al 10 % em- pleado	[Hg(CNS) ₂]Cu precipitado	Cobre encontrado	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
grs	mls		mls	mls	mls	grs	grs		
0,2011	5	5	55	5	32	0,5734	0,2014	0,0003	0,1
0,1014	5	10	30	5	20	0,7734	0,0990	-0,0024	-2,4
0,1012	5	10	20	5	20	0,7668	0,0982	-0,0030	-2,9
0,0499	5	20	30	5	20	0,3796	0,0486	-0,0013	-2,6
0,0127	5	80	11	5	20	0,1014	0,0130	0,0003	2,4
0,0068	2	150	7	2,5	10	0,0536	0,0069	0,0001	1,5



X

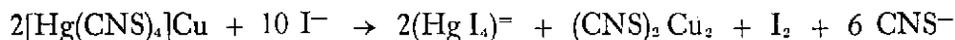
DETERMINACION DE COBRE POR IODOMETRIA DEL
COMPUESTO $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Cu}$

La determinación clásica de cobre por iodometría es un método cómodo y exacto, usado frecuentemente. Una de las dificultades que con él se presentan, surge cuando hay poco cobre y mucho hierro; y aunque se recomienda la adición de fosfórico o fluoruro para inhibirle, sólo hasta un valor relativamente grande de la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ puede operarse con seguridad.

Por otra parte, la separación gravimétrica previa de los Fe^{3+} tropieza con los consabidos inconvenientes de la pérdida de algo de Cu^{2+} por arrastre; lo que produce errores no despreciables cuando hay poco cobre.

También el depósito de Cu^{2+} por vía electrolítica en presencia de mucho hierro, choca con idénticos inconvenientes. Pues bien, en tales circunstancias creemos puede resultar de interés, el método que aquí se propone de precipitar previamente al cobre como mercuritiocianato, en las condiciones recomendadas en los últimos apartados, con lo que puede separarse la especie pura $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]\text{Cu}$ de grandes cantidades de Fe^{3+} .

El mercuritiocianato cúprico, se disuelve en KI con arreglo a la siguiente ecuación:



y el iodo se valora con tiosulfato sódico como se hace ordinariamente empleando el engrudo de almidón como indicador.

Naturalmente la ventaja del factor gravimétrico se pierde en la volumetría; mas no la comodidad del gran volumen de precipitado.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Además de los correspondientes a la precipitación del mercuritiocianato, ya indicados (véase los apartados correspondientes a la valoración de cobre junto a hierro) se utilizan:

Disolución de tiosulfato sódico, aproximadamente $n/10$ contrastada contra cobre.

Ioduro potásico sólido; empleando también en disolución empírica, como se detalla en la técnica.

Engrudo de almidón al 0,5 % como indicador.

Técnica experimental

El precipitado de mercuritiocianato de cobre, obtenido como en los anteriores apartados se indica, se filtra por filtro de papel y se lava con disolución de mercuritiocianato amónico al 2 %, hasta eliminación total del ácido fosfórico y de las sales complejas del hierro que le acompañan, si en presencia de éstos, se hizo la precipitación; por último se lava cinco veces con poca cantidad de agua destilada para eliminar los restos del primer líquido de lavado.

Sobre un vaso que contenga la mitad de los gramos de ioduro potásico sólido que se hayan de emplear, se sitúa el embudo con el filtro, que contiene el precipitado; se perfora el filtro con una varilla afilada y se lava ésta y arrastra todo aquel con el chorro fino del frasco lavador, pasándolo al vaso que contiene el ioduro potásico, con lo cual la disolución de KI ataca a los cristales de $[Hg(CNS)_2]Cu$ descomponiéndolo y dejando iodo en libertad. El precipitado de mercuritiocianato de cobre que no puede arrancar del filtro el chorro del frasco lavador, por quedar muy adherido a la superficie del papel, se descompone con la disolución acuosa de la otra mitad de ioduro potásico, vertiendo ésta por toda la superficie del papel del filtro, gota a gota y en varias veces lavando y arrastrando al vaso el iodo que se forma en la descomposición de las pequeñas partículas que quedaron adheridas. Se repiten estos lavados cuanto sea necesario hasta que el papel quede totalmente blanco y las gotas que caen del filtro sean incoloras; se hace aún unos últimos lavados más con agua.

En la práctica, la cantidad de ioduro que se emplea es de unos 4 gramos para cantidades de cobre del orden de 0,2 grs en adelante, pudiéndose disminuir a 3 gramos para las comprendidas entre 0,15 grs y 0,10 grs de cobre; y a 2 gramos de ioduro, para las menores de 0,10 grs de Cu ; con tales cantidades se tiene siempre la seguridad de la presencia de un exceso de ioduro potásico.

La valoración del iodo se hace de la manera clásica, empleando la disolución $n/10$ aproximada de tiosulfato sódico, contrastada contra cobre, para mayor exactitud; nuestras determinaciones se han efectuado empleando un tiosulfato contrastado contra mercuritiocianato de cobre puro.



En las determinaciones números 2, 4 y 5 de la siguiente tabla XXVI, se han empleado los precipitados de mercuritiocianato cúprico obtenidos en ensayos anteriores y ya secos y pesados; y la técnica aquí seguida ha tenido como única variante, que el ataque del mercuritiocianato de cobre por la disolución de yoduro potásico, se ha verificado en el mismo filtro de placa de vidrio poroso, donde fueron desecados y pesados estos precipitados; con el resultado de que el líquido iodo-iodurado pasa filtrado al kitasato que se emplea para recogerlo, dejando en el filtro el sulfocianuro cuproso; que hay que lavar igualmente con disolución de yoduro potásico y agua alternativamente, hasta que se tenga la seguridad de que se ha arrastrado todo el iodo.

También hay que tener en cuenta, que por la extremada volatilidad del iodo, no se debe emplear la trompa de vacío para las filtraciones, sino que debe dejarse filtrar por sí sólo.

La valoración se hace sin inconvenientes en el mismo kitasato, para evitar inútiles diluciones, debidas a nuevos lavados.

TABLA XXVI

10 mls de la disolución N/10 de $S_2O_3Na_2$ equivalen a 0,07234 gramos de cobre.

Exp. n.º	Cantidad de		Gastado de disolución de tiosulfato sódico N/10 mls	Cobre puesto grs	Cobre puesto grs	Diferencias en grs de Cu	Error aprox. %
	Ioduro potásico grs	Engrudo de almidón grs					
1	4	10	34,4	0,2511	0,2488	-0,0023	-0,9
2	4	5	19,5	0,1426	0,1411	-0,0015	-1,0
3	2	2,5	7,05	0,0509	0,0510	0,0001	0,2
4	2	5	4,4	0,0316	0,0318	0,0002	0,6
5	2	5	3,3	0,0237	0,0238	0,0001	0,4
6	1	2	0,85	0,0062	0,0061	-0,0001	-1,6



XI

DETERMINACION INDIRECTA DE COBRE POR MERCURIMETRIA

DE KONINCK y GRANDRY (1), utilizaron para determinar Zn^{2+} el método de precipitarle con una cantidad medida de mercuritiocianato potásico reactivo, bajo la forma de $[Hg(CNS)_2]Zn$, incluso en medio ácido; enrasando después con agua en matraz aforado, y determinando mercurimétricamente el $[Hg(CNS)_2]^-$ en exceso, en una muestra filtrada por filtro seco. La volumetría la realizaba con nitrato mercúrico en presencia de alumbre férrico, indicador. Así indirectamente se valora Zn. El método tiene una crítica favorable por parte de KOLTHOFF.

En nuestro laboratorio se ha realizado también por HERNÁNDEZ CAÑAVATE esta misma volumetría del Zn, siguiendo una técnica que obtiene el $[Hg(CNS)_2]Zn$ en superiores condiciones de pureza que por entonces, e incluso mejorando la gravimetría de VOSBURG. La volumetría se realiza también en condiciones más sensibles, utilizando como indicador el sistema Fe^{3+} -dianisidina, según el método mercurimétrico de SÁNCHEZ FERNÁNDEZ (18) que además lo aplica al cobalto.

Paralelamente hemos realizado nosotros su generalización al cobre, a lo que nos animó el cumplimiento de la primera condición exigible; es decir, la precipitación del $[Hg(CNS)_2]Cu$ en satisfactorias condiciones de pureza.

A continuación presentamos los primeros ensayos en tal sentido.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos utilizados

Para estas determinaciones volumétricas, se ha empleado el mismo reactivo precipitante, usado en las gravimetrías, esto es: mercuritiocianato amónico al



10 % adicionado de un 0,1 % de tiocianato amónico en exceso respecto al empleado en la preparación del complejo.

Disolución de sulfato de cobre, con una riqueza de 1,21 de cobre por 100 mls de disolución, contrastada por electroanálisis y por gravimetría.

Disolución de nitrato mercúrico aproximadamente n/10 contrastada contra cobre por el mismo método.

Disolución de alumbre férrico-amónico al 4 %.

Disolución alcohólico-acética al 1 % de o-dianisidina, empleando 99 mls de alcohol y 1 ml de ácido acético glacial.

Disolución acuosa de glicerina al 10 %.

Técnica experimental

En un vaso se precipita el cobre en forma de mercuritiocianato, agregando a la disolución cúprica problema 10 mls de glicerina al 10 % y el reactivo precipitante en conveniente exceso; para cantidades del orden de 0,1 grs de Cu y menores, se precipita siempre con 20 mls del reactivo; haciéndose esta precipitación a 40° C de temperatura y vertiendo el reactivo medido con exactitud desde una bureta, muy poco a poco (sobre todo los primeros mililitros vertidos), y agitando constantemente. Terminada la precipitación se deja en reposo por lo menos 4 horas y se enfría con hielo.

A continuación se pasa el contenido del vaso, tanto el líquido como el precipitado, a un matraz aforado de 100 mls enrasándose con agua destilada; hay que tener cuidado con la tendencia de las partes más finas del precipitado a trepar por las paredes mojadas, y dejar elevar la temperatura hasta 20° C antes de hacer el enrase.

Se filtra, por filtro seco de papel y se toman con pipeta porciones de 20 mls del filtrado, se añaden 6 gotas de o-dianisidina y una gota de alumbre férrico, valorando con nitrato mercúrico.

El punto de equivalencia se logra cuando el color verde primeramente formado, pasa a un color pardo-rojizo sin dejar de agitar; quedando por reposo, el líquido de color rojo y el precipitado de color verde claro.

Separadamente, para hacer la prueba en blanco, se toman en otro matraz de 100 mls un volumen de reactivo mercuritiocianato amónico igual al que se empleó en la precipitación del cobre, y se le añade la misma cantidad de glicerina al 10 %, enrasando igualmente con agua destilada; de él se toman también porciones iguales, con la misma pipeta, utilizándose la misma cantidad de indicador (sistema Fe^{3+} —o-dianisidina) y valorándose con el nitrato mercúrico en idénticas condiciones. La diferencia entre los gastos en uno y otro caso, nos representa la cantidad de mercuritiocianato amónico combinada con el cobre, que precipitó como mercuritiocianato cúprico.

En las siguientes tablas XXVII y XXVIII se dan los resultados de estas valoraciones.

Las siguientes determinaciones se hicieron rebajando a la mitad la cantidad de reactivo precipitante, por ser menor también la cantidad de cobre empleada; contrastando nuevamente el reactivo nitrato mercúrico, en estas nuevas condiciones, lo que dió para 10 mls de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ una equivalencia de 0,03770 gramos de cobre.

Los resultados se resumen en la siguiente tabla XXVIII.



TABLA XXVII

10 mls de la disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ equivalen a 0,03776 gramos de cobre.

Exp. n.º	Reactivo empleado mls	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado mls	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado «en blanco» mls	Diferencia	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ correspondientes a los 100 mls aforados mls	Cobre puesto grs	Cobre hallado grs	Error aprox. %
1	40	17,05	30,4	13,35	66,75	0,2515	0,2520	0,2
2	40	16,9	30,2	13,30	66,50	0,2511	0,2511	0,0
3	40	19,6	30,2	10,60	53,00	0,2015	0,2001	-0,6
4	40	22,2	30,2	8,00	40,00	0,1512	0,1504	-0,6

Para el contraste en cobre de las disoluciones emplazadas de nitrato mercúrico se ha utilizado la experiencia 2.

TABLA XXVIII

10 mls de la disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ equivalen a 0,03770 gramos de cobre.

Exp. n.º	Reactivo empleado mls	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado mls	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gastado «en blanco» mls	Diferencias	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ correspondiente a los 100 mls aforados mls	Cobre puesto grs	Cobre hallado grs	Error aprox. %
1	20	8,46	15,05	6,59	32,95	0,1251	0,12,42	-0,7
2	20	9,85	15,10	5,25	26,25	1,1004	0,0999	-0,5
3	20	12,40	15,10	2,70	13,50	0,0509	0,0509	—
4	20	13,75	15,10	1,35	6,75	0,02541	0,02545	-0,1

Para el contraste en cobre de la disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ se ha utilizado la experiencia n.º 3.



CONCLUSIONES

1.^a Se describe una técnica que nos ha llevado a obtener la especie $[\text{Hg}(\text{CNS})_6]\text{Cu}$ en condiciones de gran pureza, permitiendo realizar la gravimetría del cobre, en medio neutro, llegándose hasta cantidades del ión del orden semimicroanalítico.

2.^a Se dan las explicaciones teóricas que condujeron a la mencionada técnica, fundamentadas en los resultados experimentales conseguidos.

3.^a Se estudian las circunstancias de la precipitación del ión Cu^{2+} por el $[\text{Hg}(\text{CNS})_6]^-$ en medio ácido, por las que se llega a efectuar esta gravimetría con buenos resultados en presencia de los ácidos sulfúrico, nítrico, acético y fosfórico; aunque en peores condiciones en medio clorhídrico.

4.^a Se resuelve la determinación gravimétrica del cobre por este procedimiento, cuando se encuentra acompañado de moderadas cantidades de Fe^{3+} , por el empleo del ácido fosfórico como inhibidor.

5.^a Se resuelven igualmente las dificultades inherentes a la indicada valoración en presencia de grandes cantidades de Al^{3+} , Cr^{3+} , ó Fe^{3+} , por un método de doble precipitación.

6.^a Se efectúa la gravimetría del Cu^{2+} como $[\text{Hg}(\text{CNS})_6]\text{Cu}$ en presencia de Mn^{2+} , por oxidación previa de este ión a mangánifosfórico, con persulfato en medio fuertemente ácido fosfórico y con Ag como catalizador.

7.^a Se realiza la gravimetría en presencia de mucha cantidad de Mn^{2+} y de Fe^{3+} simultáneamente, con miras al análisis de las aleaciones ferrosas.

8.^a Se transforma la gravimetría en iodometría que encuentra su verdadera aplicación cuando se trata de determinar cobre en presencia de fuertes cantidades de hierro férrico.

9.^a En fin, se generaliza al cobre la mercurimetría indirecta que KONINCK y GRANDRY recomendaran para el cinc. Aparte de las circunstancias más favorables en nuestro caso, respecto a la pureza de la especie, se ensaya como indicador mercurimétrico al sistema Fe^{3+} —o-dianisidina más sensible, en lugar del alumbre férrico.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) L. L. DE KONINCK y M. GRANDRY. *Chem. Zentr.*, 73, II, 822 (1902). Véase la obra *Volumetric Analysis* de I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER, 2.^a edición (1947), p. 340.
- (2) W. C. VOSBURG, G. COOPER, W. J. CLAYTON y A. PFANN. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 393 (1938).
- (3) G. CHARLOT y D. DÉZIER. *Methodes Modernes d'Analyse Quantitative Minerale*, 2.^a edición, pp. 636 y 638.
- (4) JU. JU. LURJE y N. A. FILIPPOVA. *Betriebs. Lab.*, 6, 1047 (1939).
- (5) W. W. MELNIKOV. *Betriebs. Lab.*, 8, 1172 (1939).
- (6) I. SARUDI. *Osterr. Chem. Ztg.*, 42, 297-298 (1939); *C. B.*, 34, 1934 (1940).
- (7) A. C. TRUS y J. S. OLSEN. *Ind. Eng. Chem. Anal.*, ed. 12, 133-5 (1940); *C. B.*, 34, 2731 (1940); *Britsh. Abst.*, A. I. 268 (1940).
- (8) F. SIERRA y F. CÁRCELES. *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 47 B, 281 (1951); *Id.* 47 B. 341 (1951).
- (9) H. BEHRENS. *Rec. trav. Chim. Pays. Bass.*, 10, 54 (1891); *CLEVE. J. prakt. Chem.* 227, 864 (1891).
- (10) ROSEHEIM y COHN. *Z. f. anorg. Chem.*, 27, 289 (1901).
- (11) R. MONTEQUI. *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 25, 52 (1927).
- (12) M. STRAUMANIS y E. ENGE. *Zeit. f. anorg. Chem.*, 228, 334 (1936).
- (13) E. MONLLOR. *Nuevas consideraciones sobre la reacción analítica de Montequi*. Tesis doctoral. *Anales de la Universidad de Murcia*, 1946.
- (14) G. CHARLOT. *Theorie et Methode Nouvelle d'Analyse Qualitative*. 3.^a edición, p. 211.
- (15) Trabajo de F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, aun no publicado.
- (16) A. WERNER. *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie*, 202 (1933). Véase también H. WAGNER. *Z. f. anal. Chem.*, 95, 311 (1933).
- (17) Véase la obra *Volumetric Analysis* de KOLTHOFF y STENGER, ya citada, p. 340.
- (18) J. A. SÁNCHEZ FERNÁNDEZ. *Estudios analítico-mercurimétricos*. Tesis doctoral. *Anales de la Universidad de Murcia*, 1951.

