



Nuevas mercurimetrías de bromuros con indicadores de adsorción

POR EL

DR. J. HERNANDEZ CAÑAVATE

Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias

En otros trabajos anteriores realizados en el Laboratorio de Química Analítica de esta Facultad de Ciencias, hemos dado cuenta de los resultados favorables obtenidos en las argentometrías de cloruros (1), bromuros (2) y ioduros (3), utilizando como indicadores los sistemas de oxidación Fe^{3+} -bencidina, Fe^{3+} -o-tolidina y Fe^{3+} -o-dianisidina. Asimismo fueron objeto de publicación las volumetrías inversas de Ag^+ con los indicadores haluros, en las que se lograron resultados experimentales muy precisos.

Tratamos ahora de generalizar el empleo de aquellos sistemas en mercurimetría. Las primeras investigaciones sobre el empleo de las bases bencidina, o-tolidina y o-dianisidina en volumetrías con nitrato mercurioso fueron realizadas hace tiempo (4) en nuestro laboratorio, con el empleo de los sistemas Fe^{3+} -bencidina, Fe^{3+} -o-tolidina y Fe^{3+} -o-dianisidina. Sin embargo estas determinaciones de gran sensibilidad y de brillante percepción respecto a los virajes, adolecían del inconveniente de no ser ácido-resistentes. Y es precisamente con el deseo de aumentar esta cualidad, e incluso los límites de dilución entonces alcanzados, por lo que hemos utilizado las bases orgánicas citadas para determinar Br^- con Hg_2^{2+} e inversas, pero en presencia de vanadato en lugar de Fe^{3+} y en

- (1) F. SIERRA Y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, *Anal. Fis. Quím.*, 47B, 439 (1951).
- (2) F. SIERRA Y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, *Anal. Fis. Quím.*, 48B, 457 (1952).
- (3) F. SIERRA Y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE, *Anal. Fis. Quím.*, 48B, 451 (1952).
- (4) J. A. SÁNCHEZ FERNÁNDEZ, Tesis Doctoral, *Anal. Univ. de Murcia*, 4.º triun. (1950-51).



medios ácidos. Mas, como en las condiciones experimentales seguidas, el colorante en su forma oxidada (semiquinona del compuesto bencidínico) se origina previamente con anterioridad a la precipitación, se incluyen estos sistemas indicadores de tipo básico entre los clásicos de adsorción, y no de oxi-adsorción.

En efecto, al igual que los de plata aunque en menor escala, los haluros mercuriosos (cloruro o bromuro) presentan también fuerte poder adsorbente hacia muchos colorantes y un gran poder deformante de ellos por la influencia de los Hg_2^{2+} , de las superficies de las redes cristalinas. Por lo demás, la fuerte «acidez Lewis» debida a los Hg_2^{2+} en la superficie de los precipitados cuando la actividad $[\text{Hg}_2^{2+}]$ es suficiente, origina compuestos del tipo « Hg_2^{2+} : Base bencidina oxidada» de color rosa (con bencidina o tolidina) o violeta (con dianisidina), de ordinario muy estables si el medio es moderadamente ácido. Por ésto, la forma *inio* fijada sobre el cuerpo haluro sin incompatibilidad electrostática, ya que es positiva la carga del indicador, comunica al precipitado un color azul o verdoso si el pH de la superficie de la red, en dependencia con el del medio, no es muy bajo; y persiste fijado en su mayor parte, una vez llegado al «cuerpo mercurioso» merced a la expulsión de H^+ con la formación del complejo antes indicado de color rosa. Por lo que de esta forma se obtiene un viraje en la superficie como lo hace la fenosafranina; y al igual que esta última perfectamente reversible.

PARTE EXPERIMENTAL

MERCURIMETRÍAS DE Br^- CON Hg_2^{2+}

A) Sistema vanadato-o-dianisidina

Procedimiento: A la disolución de bromuro potásico, de concentración aproximadamente 0,1 n, se le añaden en el orden que se indica, de 5 a 10 gotas de ácido nítrico normal, 4 gotas del reactivo o-dianisidina al 1% y 4 gotas de vanadato potásico al 1%, y se diluye la muestra en un volumen igual de agua aproximadamente. La disolución adquiere inmediatamente una tonalidad roja del colorante. Seguidamente puede procederse a la valoración con nitrato mercurioso, añadiéndolo lentamente y con agitación vigorosa sobre todo cerca del punto de equivalencia. Este último se presenta con un cambio brusco del color del precipitado, de gris rosado a violeta, quedando decolorada la fase líquida. La resistencia a la acidez es pequeña, pudiendo realizarse la volumetría en medios nítricos de concentración 0,5 n. en dicho ácido como máximo.

En condiciones de acidez próximas a este límite se recomienda adicionar a la muestra a valorar doble cantidad de la señalada de o-dianisidina y vanadato: entonces el viraje consiste más bien, en una intensificación del color gris rosado del precipitado.

Para disoluciones de bromuro potásico 0,01 n, se recomiendan 2 gotas de ácido nítrico normal, 1 gota de o-dianisidina al 1% y 1 gota de vanadato al 1%. Viraje: azul violáceo a violeta. Resistencia a la acidez nítrica: 0,3 n. en dicho ácido, consistiendo entonces el viraje en una intensificación del color gris azulado del precipitado.

Cuando el Br^- se encuentra a la concentración 0,001 n, se recomienda 1 gota de ácido nítrico normal, 1 gota de o-dianisidina al 1% y 1 gota de vanadato al 1%. Viraje, de azul a violeta.

Para Br^- del orden 0,0002 n, utilícense al menos 40 ml de la muestra a valorar. Proporción de ingredientes: 1 gota de ácido nítrico normal, 4 gotas de o-dianisidina al 0,1% y 1 gota de vanadato al 1%. Se recomienda valorar con nitrato mercurioso 0,01 n. El viraje consiste en la intensificación brusca del color violáceo del precipitado.

En la Tabla I se exponen los resultados experimentales.

B) Sistema vanadato-o-tolidina

Procedimiento: Para disoluciones 0,1 n. en Br^- , puede utilizarse la misma proporción de ingredientes que para el sistema anterior. El viraje consiste en un cambio brusco del color del precipitado que pasa de amarillo verdoso a rosa. Pueden realizarse volumetrías existiendo en el medio una concentración de ácido nítrico hasta 0,25 n, siendo en estas condiciones el viraje una intensificación del color gris amarillento del precipitado a gris rosado. Se aconseja en estas condiciones de acidez, duplicar la proporción de ingredientes como en el sistema anterior.

Br^- 0,01 n.: se recomienda 2 gotas de ácido nítrico normal, 1 gota o-tolidina 1% y 1 gota de vanadato 1%. Viraje de azul a gris.

Br^- 0,001 n.: se recomienda 1 gota de ácido nítrico normal, 2 gotas tolidina al 0,1% y una gota de vanadato al 1%. Viraje de amarillo azulado a amarillo.

Br^- 0,0002 n.: se recomienda adicionar a un volumen de muestra de unos 40 ml, 1 gota de ácido nítrico normal, 2 gotas de tolidina al 0,1% y 1 gota de vanadato al 1%. Viraje, de azul violáceo a amarillento.

En la Tabla II se indican los resultados experimentales.

C) Sistema vanadato-bencidina

Procedimiento. Para disoluciones en Br^- del orden 0,1 n. valen las mismas consideraciones indicadas en los sistemas anteriores. Viraje igual que con el sistema vanadato-tolidina.

Para concentraciones en Br^- del orden 0,01 n, se aconseja emplear 2 gotas de ácido nítrico normal, 2 gotas de bencidina al 1% y 2 gotas de vanadato al 1%. Viraje igual que con la tolidina.

Br^- 0,001 n.: las mismas proporciones de indicador que con la tolidina e idéntico viraje.

Br^- 0,0002 n.: se recomienda 1 gota de ácido nítrico normal, 2 gotas de bencidina al 0,1% y 2 gotas de vanadato al 0,1%. Utilícese también un volumen muestra de al menos 40 ml.

En la Tabla III se encuentran los resultados experimentales.

TABLA I

Sistema vanadato-o-dianisidina

KBr 0,1 n. f=1,000 puesto ml	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,1 n. f=1,111 gastado ml	Hg_2^{2+} puesto grs.	Hg_2^{2+} encontrado grs.	Error aprox. %
10	9,00	0,0799	0,0799	0,0
20	17,95	0,1598	0,1598	0,0
<u>0,01 n.</u>	<u>0,01 n.</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	
10	9,02	0,0799	0,0800	+0,1
20	18,02	0,1598	0,1601	+0,2
<u>0,001 n.</u>		<u>grs. x 100</u>	<u>grs. x 100</u>	
10	0,910	0,0799	0,0807	+1,0
20	1,810	0,1598	0,1606	+0,5
<u>0,0002 n.</u>				
40	0,720	0,0639	0,0648	+1,3

TABLA II

Sistema vanadato-o-tolidina

KBr 0,1 n. f=1,000 puesto ml.	Hg ₂ (NO ₃) ₂ 0,1 n. f=1,111 gastado ml	Hg ₁ ²⁺ puesto grs.	Hg ₁ ²⁺ encontrado grs.	Error aprox. %
10	9,03	0,0799	0,0801	+0,1
20	17,95	0,1598	0,1593	-0,2
<u>0,01 n.</u>	<u>0,01 n.</u>	<u>grs. x 10</u>	<u>grs. x 100</u>	
10	9,00	0,0799	0,0799	0,0
20	18,00	0,1598	0,1598	0,0
<u>0,001 n.</u>		<u>grs. x 100</u>	<u>grs. x 100</u>	
10	0,900	0,0799	0,0799	0,0
20	1,790	0,1598	0,1589	-0,5
<u>0,0002 n.</u>				
40	0,730	0,0639	0,0647	+0,9

TABLA III

Sistema vanadato-bencidina

KBr 0,1 n. f=1,000 puesto ml	Hg ₂ (NO ₃) ₂ 0,1 n. f=1,111 gastado ml	Hg ₁ ²⁺ puesto grs.	Hg ₁ ²⁺ encontrado grs.	Error aprox. %
10	8,98	0,0799	0,0797	-0,2
20	17,95	0,1598	0,1593	-0,3
<u>0,01 n.</u>	<u>0,01 n.</u>	<u>grs x 10</u>	<u>grs. x 10</u>	
10	9,02	0,0799	0,0800	+0,1
20	18,10	0,1598	0,1606	+0,5
<u>0,001 n.</u>		<u>grs. x 100</u>	<u>grs. x 100</u>	
10	0,905	0,0799	0,0803	+0,5
20	1,815	0,1598	0,1611	+0,8
<u>0,0002 n.</u>				
40	0,730	0,0639	0,0648	+1,2

MERCURIMETRÍAS DE Hg_2^{2+} CON Br^-

Se han realizado estudios con los sistemas vanadato-o-dianisidina, o-tolidina y bencidina, habiéndose encontrado preferible el segundo sistema indicador por lo que respecto a la precisión y magnitud de los cambios en el punto de equivalencia. Es por ello, que consignamos solamente el sistema vanadato-o-tolidina, cuyos resultados experimentales se expresan en la Tabla IV.

Sistema vanadato-o-tolidina

La valoración de Hg_2^{2+} 0,1 n. con bromuro potásico de la misma concentración, requiere las siguientes condiciones: a la muestra de Hg_2^{2+} previamente diluída en un volumen aproximadamente igual de agua, se le adiciona 1 gota de ácido nítrico normal, 4 gotas de o-tolidina al 1% y 3 gotas de vanadato potásico al 1% en el orden indicado. El viraje se presenta de rosa a verde claro. La resistencia a la acidez es muy pequeña; del orden de concentración de un medio 0,20 n. en ácido nítrico.

Para las 0,01 n. en Hg_2^{2+} el procedimiento a seguir es el siguiente: se coloca en un vaso 5 ml de agua, a la que se adicionan 1 gota de ácido nítrico normal, 2 gotas de o-tolidina al 1% y después 1 gota de vanadato al 1%. *Sobre esta mezcla* así preparada se añade entonces la muestra de 10 ó 20 ml de nitrato mercurioso. Sólo en estas condiciones puede procederse a la valoración con bromuro potásico. El viraje se presenta de gris violáceo a verde.

Para las 0,001 n. en Hg_2^{2+} , la preparación de la muestra a valorar debe realizarse en la forma indicada para las 0,01 n. Se recomiendan 2 gotas de ácido nítrico normal, 4 gotas de o-tolidina al 0,1% y 1 gota de vanadato al 0,5%. A este orden de concentración el viraje es de amarillo rosado a gris.

Los sistemas indicadores vanadato-o-dianisidina y vanadato-bencidina requieren aproximadamente las mismas proporciones de ingredientes; pudiéndose valorar también en ambos casos Hg_2^{2+} del orden de la 0,001 n, aunque con menos precisión que con la tolidina, sobre todo para las concentraciones en mercurio últimamente expresadas.

TABLA IV

Sistema vanadato-o-tolidina

Hg ₂ (NO ₃) ₂ 0,1 n. f=1.111 puesto ml.	KBr 0,1 n. f=1.000 gastado ml	Hg ₂ ²⁺ puesto grs.	Hg ₂ ²⁺ encontrado grs.	Error aprox. %
10	11,15	0,2227	0,2236	+0,4
20	22,30	0,4454	0,4472	+0,4
0,01 n.	0,01 n.	grs. x 10	grs. x 10	
10	11,10	0,2227	0,2226	0,0
20	22,30	0,4454	0,4472	+0,4
0,001 n.		grs. x 100	grs. x 100	
10	1,100	0,2227	0,2206	-1,1
20	2,205	0,4454	0,4423	-0,7

Disoluciones empleadas

Nitrato mercurioso 0,1 n. Se preparó pesando algo más de la cantidad que se requiere estequiométricamente, triturando en mortero pequeñas porciones (unos tres grs de la sal) con cantidades también pequeñas de agua. Al conjunto se le adicionan 20 ml de ácido nítrico normal, diluyendo después con agua, agitando vigorosamente después de cada adición hasta completar un litro, y filtrando. Después se valoró gravimétricamente. Nitrato mercurioso 0,01 n; se preparó por dilución del anterior.

Bromuro potásico 0,1 n. Se preparó por pesada exacta del producto purísimo p. a., después de desecado a 150° durante varias horas. Después se valoró gravimétricamente. Las disoluciones 0,01 n, 0,001 n y 0,0002 n, se prepararon por dilución de la anterior.

O-dianisidina, o-tolidina y bencidina al 1%. Se disolvió 1 gr de cada una de dichas bases en etanol de 95° completando la disolución hasta 100 ml y adicionando después 1 ml de ácido acético. Estas disoluciones deben conservarse al abrigo de la luz y se estropean con el tiempo. Las disoluciones al 0,1% se prepararon por dilución alcohólica de la anterior.

Metavanadato potásico al 1%. Disolución acuosa, al 1% y al 0,5%.

Acido nítrico normal.