

Nuevas Argentometrías de Tiocianatos

POR EL

DR. J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE (*)

En trabajos anteriores hemos dado cuenta de los resultados favorables obtenidos en las argentometrías de cloruros (1), de ioduros (2), de bromuros (3), de mezclas de ioduros y bromuros (4) y últimamente mercurimetrías de bromuros (5), en medio nítrico y utilizando como indicadores de adsorción los sistemas Fe^{+3} -bencidina, Fe^{+3} -o-tolidina y Fe^{+3} -o-dianisidina.

En esta comunicación presentamos ahora las investigaciones relativas al empleo de dichos sistemas indicadores en las volumetrías similares de tiocianatos con plata.

Los sistemas en cuestión se comportan según un mecanismo de oxidación-adsorción. En efecto, requiriéndose una acidez mínima para efectuar la volumetría, no se alcanza con los Fe^{+3} el potencial de oxidación necesario para la obtención de la materia colorante derivada de la bencidina, o-dianisidina. En cambio tiene lugar esta oxidación en la superficie de las micelas $(\text{AgCNS})_n \text{CNS}^-$ que retienen Fe^{+3} y la base bencidina, tolidina o dianisidina, a lo largo de la volumetría, originando complejos micelares del tipo, por ejemplo, $(\text{AgCNS})_n \text{CNS}^-(\text{Fe}^{+3}\text{-bencidina})$.

Siendo preferentemente retenidos así los Fe^{+3} en competencia con los hidrógeno-iones, por lo menos hasta una acidez determinada en el medio (que resulta ser bastante elevada en el caso de la tolidina), se produce en la superficie de la micela, la oxidación de la base por los iones férricos según un proceso de adsorción activada. Esto determina su tonalidad, verde, azulada o violeta. Una vez sobrepasado el punto de equivalencia, se

(*) Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias y Catedrático de Escuelas de Comercio.

(1) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím.*, 47B, 439 (1951).

(2) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Id.*, *id.*, 48B, 451 (1952).

(3) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Id.*, *id.*, 48B, 457 (1952).

(4) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Id.*, *id.*, 49B, 361 (1953).

(5) J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Anales Universidad de Murcia*, Núm. 1-2, Vol. XVI, 1957-58.



produce bruscamente la destrucción del anterior complejo micelar por los iones Ag^+ en exceso, al engendrarse las nuevas micelas $(\text{AgCNS})_n \text{Ag}$, devolviéndose al medio los iones Fe^{+3} , y la base ya oxidada de color rojo para la dianisidina y amarillo verdoso para la bencidina y tolidina, que son el color que manifiestan en medio ácido.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento

En un vaso de 150 mls. se colocan 10 ó 20 mls. de la disolución de iones CNS^- y se le añaden sucesivamente y en el siguiente orden; la disolución de ácido nítrico, disolución de bencidina (o de o-tolidina u o-dianisidina), y el alumbre férrico, en la proporción que a continuación se expresa.

Las muestras de CNS^- del orden de la 0,1 n. se diluyen en un volumen aproximadamente igual de agua, y se le adiciona 1 ml. de ácido nítrico normal, 5 gotas de la disolución de bencidina (o bien o-tolidina u o-dianisidina) y 1 gota de la disolución de alumbre de hierro al 4 %.

Para las muestras del orden 0,01 n. en CNS^- aproximadamente, se recomienda 0,5 ml. de ácido nítrico normal, 5 gotas de bencidina (o bien o-tolidina u o-dianisidina) y 1 gota de alumbre férrico al 2 %.

Para las 0,001 n. en CNS^- utilicéense 4 gotas de ácido nítrico normal, 2 gotas del indicador y 1 gota de la disolución de alumbre al 1 %.

Una vez preparadas las muestras como se indica puede procederse a la valoración con nitrato de plata, dejando caer el reactivo lentamente y con agitación vigorosa, sobre todo al final de la volumetría. Se recomienda buena luz natural o bien luz artificial blanca.

Las variadas condiciones en que puede realizarse la volumetría, aparte de las condiciones óptimas citadas, vienen indicadas en el texto y tablas que se exponen a continuación.

SISTEMA INDICADOR Fe^{+3} -BENCIDINA

Para las disoluciones 0,1 n. en CNS^- , el precipitado de AgCNS adquiere color azul violáceo tan pronto comienza a formarse en el medio. Este color evoluciona a lo largo de la volumetría hasta adquirir una tonalidad verdosa cerca del punto de equivalencia. Una vez sobrepasado este último, el viraje se manifiesta por un cambio brusco en la tonalidad del



precipitado y del líquido; así pues, el precipitado de color verdoso se decolora, y el líquido pasa de rosado a amarillo verdoso.

Cuando la concentración del problema es del orden 0,01 n. en CNS^- , el viraje consiste en un cambio brusco de la misma tonalidad anterior pero menos intenso, y para las disoluciones 0,001 n., el viraje se observa bien en el medio sometido a agitación que evoluciona de gris azulado a amarillo verdoso.

La resistencia a la acidez con este sistema indicador no es muy marcada. En la Tabla I se expresan las condiciones y resultados conseguidos, con más detalle.

SISTEMA INDICADOR Fe^{+3} -O-TOLIDINA

Los virajes y demás circunstancias son muy análogos al considerado con el indicador precedente.

La resistencia a la acidez con este indicador es muy grande y desde luego muy superior a la conseguida con los otros dos sistemas indicadores. Como puede verse en la Tabla II, donde se expresa con detalle esta volumetría, puede determinarse CNS^- en disolución aproximadamente 0,1 n., con una proporción de ácido nítrico concentrado del orden del 30 %, lo que corresponde a un medio HNO_3 4 n. En estos casos límites el viraje es brusco pero no se manifiesta con intensidad, pudiendo apreciarse mejor dejando sedimentar el precipitado; en el p.e. el líquido que sobrenada se tiñe de amarillo más o menos intenso.

SISTEMA INDICADOR Fe^{+3} -O-DIANISIDINA

Los virajes con las disoluciones 0,1 n. en CNS^- tienen lugar decolorándose el precipitado azul y adquiriendo el líquido una tonalidad roja intensa simultáneamente.

Con las muestras del orden 0,01 n. y 0,001 n. en CNS^- los virajes son menos intensos pero perfectamente perceptibles. A la concentración de problema últimamente expresada el viraje consiste más bien en una decoloración brusca del medio sometido a agitación, sobre todo cuando la acidez es grande.

En la Tabla III pueden verse con detalle las condiciones en que se ha realizado la volumetría con este indicador.

Disoluciones empleadas

KCNS 0,1 n.; 0,01 n. y 0,001 n.; la primera se valoró gravimétricamente, y las demás se prepararon por dilución de la misma.

AgNO₃ 0,1 n. y 0,01 n.; la primera se valoró gravimétricamente y la segunda se preparó por dilución de la primera.

HNO₃ n. y HNO₃ concentrado (d=1,38).

Disolución de alambre de hierro (NH₄)₂(SO₄)₆ · 24 H₂O al 4 %, al 2 % y al 1 %.

Disolución alcohólica-acética de las bases bencidina, o-tolidina y o-dianisidina al 1%. Se preparan disolviendo 1 gr. de la base en 100 ml. de alcohol de 95°, añadiendo además 1 ml. de ácido acético glacial. Estas disoluciones deben conservarse en frascos de color topacio pues se alteran con la luz.

TABLA I

Indicador		HNO ₃ n. mls.	Dis. de KCNS 0,1n. f=1,000 puesto mls.	Dis. de AgNO ₃ 0,1n. f=1,000 gastado mls.	CNS ⁻ puesto grs. × 10	CNS ⁻ encontrado grs. × 10	Error aproxim. %
Dis. de alumbre de Fe al 4‰ gotas	Dis. de ben- cidina al 1‰ gotas						
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	20	20,05	1,1616	1,1645	+0,25
1	5	1	25	25,00	1,4520	1,4520	0,00
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	5	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
		HNO ₃ conc.					
2	5	1	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
Dis. al 2‰		HNO ₃ n.	KCNS 0,01n.	AgNO ₃ 0,01n.	grs. × 100	grs. × 100	
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	0,5	20	20,00	1,1616	1,1616	0,00
1	5	0,5	25	25,05	1,4520	1,4549	+0,19
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
Dis. al 1‰			KCNS 0,001n.		grs. × 1000	grs. × 1000	
1	2	0,25	10	1,000	0,5808	0,5808	0,00
1	2	0,25	20	2,005	1,1616	1,1645	+0,25
1	2	2 gotas	10	0,995	0,5808	0,5779	-0,50
1	2	0,25 ml.	10	1,000	0,5808	0,5808	0,00

TABLA II

Indicador		HNO ₃ n mls	Dis. de KCNS 0,1n. f=1,000 puesto mls	Dis. de AgNO ₃ 0,1n. f=1,000 gastado mls	CNS ⁻ puesto grs. × 10	CNS ⁻ encontrado grs. × 10	Error aproxim. %
Dis. de alumbre de Fe al 4% gotas	Dis. de tolidina al 1% gotas						
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	20	20,00	1,1616	1,1616	0,00
1	5	1	25	25,05	1,4520	1,4549	+0,19
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
		HNO ₃ conc					
2	5	1	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
2	5	2	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
2	5	4	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
2	5	5	10	10,10	0,5808	0,5866	+1,00
Dis al 2%		HNO ₃ n.		KCNS 0.01n.	grs. × 100	grs. × 100	
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	0,5	20	19,95	1,1616	1,1587	-0,25
1	5	0,5	25	25,00	1,4520	1,4520	0,00
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	2	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
Dis. al 1%		KCNS 0,001n.			grs. × 1000	grs. × 1000	
1	2	4 gotas	10	1,005	0,5808	0,5837	+0,50
1	2	4 »	20	1,995	1,1616	1,1587	-0,25
1	2	4 »	25	2,505	1,4520	1,4549	+0,19
1	2	4 »	10	1,010	0,5808	0,5866	+1,00
1	2	8 »	10	1,005	0,5808	0,5837	+0,50

TABLA III

Indicador		HNO ₃ n.	Dis.de KCNS 0,1n. f=1,000 puesto mls	Dis. de AgNO ₃ 0,1n. f=1,000 gastado mls	CNS ⁻ puesto grs. × 10	CNS ⁻ encontrado grs. × 10	Error aproxim. %
Dis.de alumbre de Fe al 4‰ gotas	Dis.de o-dianisi dina al 1‰ gotas						
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	20	20,05	1,1616	1,1645	+0,25
1	5	1	25	25,05	1,4520	1,4549	+0,19
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	5	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
<u>Dis. al 2‰.</u>			<u>KCNS 0,01 n.</u>	<u>AgNO₃ 0,01n.</u>	<u>grs. × 100</u>	<u>grs. × 100</u>	
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	0,5	20	20,05	1,1616	1,1645	+0,25
1	5	0,5	25	25,00	1,4520	1,4520	0,00
1	5	0,5	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	1	10	10,00	0,5808	0,5808	0,00
1	5	2	10	10,05	0,5808	0,5837	+0,50
<u>Dis. al 1‰.</u>			<u>KCNS 0,001n.</u>	<u>AgNO₃ 0,01n.</u>	<u>grs. × 1000</u>	<u>grs. × 1000</u>	
1	2	2 gotas	10	1,005	0,5808	0,5837	+0,50
1	2	4 »	20	2,005	1,1616	1,1645	+0,25
1	2	2 »	10	1,005	0,5808	0,5837	+0,50
1	2	4 »	10	1,010	0,5808	0,5866	+1,00
1	2	0,5 ml.	10	1,010	0,5808	0,5866	+1,00