

NUEVAS APLICACIONES ANALITICAS DEL Cl_2Sn , DISUELTO EN POLIALCOHOLES, EN MEDIOS ALCALINOS DE CARBONATO SODICO

POR

CESAR GARCIA ORTIZ

INTRODUCCION

En 1963, y como consecuencia del estudio realizado por esta Cátedra acerca del comportamiento de ciertos cationes en disoluciones de carbonato sódico (1), se empleó por vez primera el Cl_2Sn como reactivo reductimétrico para efectuar valoraciones en medios alcalinos débiles, como son los proporcionados por el carbonato sódico, aprovechando la mayor estabilidad del Sn (II) en este medio, así como la ausencia de dismutación del catión, la menor influencia del oxígeno atmosférico que operando a alcalinidades más fuertes y su mayor poder reductor en medio alcalino.

La primera aplicación práctica del citado empleo fue la valoración de mercuritiocianatos por disoluciones clorhídricas de Cl_2Sn (2).

En posteriores trabajos de esta Cátedra se hizo un estudio, lo más exhaustivo posible, acerca del comportamiento del Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico en presencia de otros cationes, así como de la estabilidad del Sn (II), de su poder reductor y de sus posibles aplicaciones analíticas (3).

Igualmente, y vista la poca estabilidad de las disoluciones valoradas de Cl_2Sn en medio clorhídrico, por su fácil oxidación por el oxígeno atmosférico, lo que obliga a su conservación en dispositivos especiales en atmósfera inerte y a tomar precauciones en la valoración, se buscaron otros disolventes del Cl_2Sn , encontrando que las disoluciones en glicerol, o en mezclas de glicerol-etanol (3), apenas son oxidadas por el oxígeno atmosférico y su factor se mantiene prácticamente invariable a lo largo

de varios meses sin que sea necesario tomar precauciones especiales para protegerlas de la luz y del aire.

Con estas disoluciones en glicerol se valoró, por vez primera, el ion ferricianuro en medio alcalino de carbonato sódico, empleando el complejo amoniacal de la plata como indicador del punto final, así como también se encontró factible la valoración de cromatos en el citado medio sin necesidad de recurrir a atmósfera inerte ni a reactivos reductimétricos poco estables, empleando la dimetilglioxina ferrosa como indicador del punto final. De esta manera se resolvió fácilmente la valoración de cromatos en presencia de reductores, tales como sulfitos y tiocianatos, que son compatibles con aquellos en medio alcalino, pero no en medio ácido (4).

Otra consecuencia práctica de estos estudios ha sido la valoración de cromo en aceros, ferrocromos y cromitas (5).

Continuando esta línea de trabajo, en esta Memoria se proyecta ampliar las posibles valoraciones de las disoluciones en glicerol del Sn (II) a otros sistemas oxidantes en medio alcalino factibles de una valoración cuantitativa.

Igualmente, para evitar algunos inconvenientes de la disolución en glicerol, como es su viscosidad e higroscopicidad, se han probado otros polialcoholes o derivados de los mismos, como disolventes, por si mejoran la estabilidad y mayor facilidad en el manejo de las disoluciones valoradas.

De esta manera, la presente Memoria, queda dividida en los apartados siguientes:

I. Ensayo de disolventes: (polialcoholes), que abarca el estudio de las propiedades de los mismos, facilidad de disolución del Cl_2Sn , viscosidad de estas disoluciones, potencial redox y estabilidad con el tiempo.

II. Aplicaciones cuantitativas: que comprende ensayos previos de cationes y aniones que pueden ser reducidos, estudio potenciométrico de estas reducciones y puesta a punto de los métodos factibles con un estudio completo que abarca desde el procedimiento operatorio al cálculo de errores y precisión de los métodos.

III. Conclusiones.

IV. Bibliografía.

I. ENSAYO DE DISOLVENTES

La idea de utilizar el glicerol como disolvente del Cl_2Sn se basó en el hecho sugerido por Haring y Walton (6), de que este polialcohol

actúa como catalizador negativo de la oxidación del Sn (II) por el oxígeno atmosférico.

De este hecho no se hizo aplicación analítica alguna, que conste en la bibliografía, hasta 1961 en que Sletten y Backs (7), encontraron que la adición de glicerol a las disoluciones de cloruro estannoso que utilizaban como reactivo para la determinación colorimétrica de ortofosfatos, conservaba el reactivo mucho más tiempo.

En esta Cátedra se han utilizado por vez primera estas disoluciones en glicerol con útiles aplicaciones prácticas, como ya se ha hecho constar en la introducción de esta Memoria (3, 4, 5).

Quizás el mayor inconveniente de estas disoluciones radica en que la viscosidad de algunas marcas comerciales de glicerol, hace que no fluyan por las paredes de la bureta con la rapidez suficiente, y si bien esta dificultad ha quedado solventada empleando mezclas de glicerol y etanol(3), parece oportuno ensayar otros disolventes, que teniendo cierta semejanza constitucional con el glicerol, sean más fluidos.

En principio, y por tener disponibilidades de los correspondientes productos en el laboratorio, se han utilizado los productos siguientes:

Etilenglicol, butilglicol, 1. 2 propilenglicol, dietilenglicol y sorbitol, además del glicerol.

No hemos encontrado antecedentes bibliográficos alguno que haga referencia al empleo de estos disolventes para preparar disoluciones de Cl_2Sn , ni tampoco referencias a si estos productos inhiben, como en el caso del glicerol, la oxidación del Sn (II) por el oxígeno atmosférico, por lo que hemos iniciado el estudio con unas pruebas sencillas sobre la posible solubilidad del Cl_2Sn en los mismos, estabilidad de las soluciones obtenidas, acidez y poder reductor de éstas.

I. 1. PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES

Se han visto las propiedades físicas y químicas más notables de los disolventes citados al objeto de adquirir información adecuada para ver si alguno de ellos es más apto que el glicerol como disolvente del cloruro estannoso.

En la tabla I se indican los datos referentes a higroscopicidad, densidad y fluidez, y en la tabla II los que expresan la acción sobre ellos del ferricianuro potásico en medio ácido y en medios alcalinos de carbonato e hidróxido sódico, respectivamente, lo que nos dará una idea de su resistencia frente a los oxidantes en principio, más débiles en medio alcalino que el ferricianuro, que han de ser posteriormente valorados con la disolución de cloruro estannoso.



TABLA I

Disolventes	Higroscopicidad	Densidad	Fluidez
Etilenglicol	Higroscópico	1,1155	Poco fluido
Dietilenglicol	Muy higroscópico	1,1184	Menos fluido que el anterior
Propilenglicol	Higroscópico	1,0381	3 veces menos fluido que el etilenglicol
Butilglicol	"	1,0059	Fluido
Sorbitol 30% sol. ac.	"	—	Muy fluido
Glicerol	"	1,2620	Muy poco fluido

TABLA II

Se expresa por "negativo" la no reducción del ferricianuro y por "positivo" la transformación total o parcial de éste en ferrocianuro.

Disolventes	Sol. ácida		Sol. sat. de CO_3Na_2		Sol. de $\text{NaOH}2\text{N}$		Observaciones
	Frio	Caliente	Frio	Caliente	Frio	Caliente	
Etilenglicol	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	neg.	
Diethylenglicol	"	"	"	pos.	"	pos.	
Propilenglicol	"	"	"	neg.	"	"	
Butilenglicol	"	"	"	"	"	"	El butilenglicol se descompone en medio alcalino, con aparición de dos capas no miscibles.
Sorbitol sol. ac. 30%	"	"	"	pos.	pos.	"	
Glicerol	"	"	"	parcialmente positivo	neg.	pos.	

CONSECUENCIAS DE LAS TABLAS I Y II

A la vista de estos datos se llega a las conclusiones siguientes:

- a) Que la higroscopicidad de todos ellos es semejante.
- b) Que el orden de fluidez, de mayor a menor, es el siguiente:

sorbitol
butilglicol
etilenglicol
dietilenglicol
propilenglicol
glicerol

c) Que no puede usarse el butilglicol en valoraciones en medio alcalino de CO_3Na_2 o de NaOH por aparecer una reacción secundaria con descomposición del disolvente en productos no miscibles.

d) Que el orden de menor a mayor poder reductor de los disolventes estudiados, frente al ferricianuro es:

etilenglicol
propilenglicol
glicerol
dietilenglicol
sorbitol

I. 2. FACILIDAD DE DISOLUCION, ACIDEZ DE LAS MISMAS Y POTENCIALES REDOX DE LAS DISTINTAS DISOLUCIONES

Como el reactivo así obtenido se va a emplear para reducciones en medio alcalino, se ha medido también su potencial redox en este medio, tanto en disoluciones saturadas de CO_3Na_2 , como en disoluciones de NaOH . En todos los casos, se han preparado o intentado preparar, disoluciones de concentración, 0,1N en cloruro estannoso.

Los potenciales y los pH se han medido en potenciómetro marca pH-METER-TYPE PH 390 WTW, con ESC como referencia y de platino como indicador, o de vidrio para el pH.

Las medidas de los potenciales en disoluciones de CO_3Na_2 o de NaOH se han hecho adicionando al mismo volumen del líquido (60 ml) y con agitación constante, gota a gota, la disolución reactiva, lo mismo que si se estuviera efectuando una valoración, hasta conseguir la estabilización del potencial.

Con esta experiencia se intenta poner de manifiesto el poder reductor del Sn(II) en los distintos disolventes, su estabilidad en los medios alcalinos en los que, posteriormente, se van a efectuar valoraciones; la posible acción del oxígeno atmosférico sobre las mismas y si el propio disolvente actúa como agente enmascarante de los hidróxidos o sales básicas del estaño que pueden formarse a esas alcalinidades, de manera análoga a como actúa el glicerol para determinados cationes entre ellos los del estaño, según trabajos recientes de Pyatniskii y colaboradores (8), comprobados en los trabajos anteriores de esta Cátedra ya citados.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla núm. III.

TABLA III

FACILIDAD DE DISOLUCION, ACIDEZ Y POTENCIALES DE CLORURO ESTA NNOSO 0,1 en DISOLVENTES

DISOLVENTE	FACILIDAD O DIFICULTAD DE DISOLUCION	ACIDEZ de la DISOLUCION	POTENCIAL en mV contra E. S. C. EN SOL. SAT.		
			DE LA DISOL.	EN SOL. SAT. CO ₃ Na ₂	EN SOLUCION NaOH ⁿ N
Etilenglicol	Se disolvió después de 1 hora.	pH=0,80	+ 35 mV	-760 mV pdo. blanco	-980 mV sin pdo.
Butilglicol	Se disolvió después de 24 horas.	pH=0,60	+190 mV	-700 mV pdo. blanco y descomposición en dos capas no miscibles	-1000 mV pdo. blanco y descomposición en dos capas
1,2 propilenglicol	Se disolvió después de 24 horas.	pH=1,0	+ 40 mV	-740 mV pdo. blanco	-1020 mV ligerísima opalescencia
Dietilenglicol	Se disolvió después de 2 horas.	pH=1,4	+ 80 mV	-720 mV pdo. blanco	-1000 mV ligerísima opalescencia
Sorbitol al 30 % en H2O	Se disolvió rápidamente. la sol. queda ligeramente turbia.	pH=1,7	+ 60 mV	-760 mV ligerísima turbidez	-1020 mV ligera turbidez
Glicerol	Se disolvió después de 2 horas.	pH=1,6	+120 mV	-690 mV ligerísima turbidez	-1000 mV Sin precipitado

CONSECUENCIAS DE LA TABLA III

1.º Facilidad de disolución.

La rapidez de disolución del $\text{Cl}_2\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$, en concentración 0,1N en los distintos disolventes empleados varía mucho de unos disolventes a otros. A continuación se expresa esta facilidad de disolución en orden decreciente:

Sorbitol (Solución acuosa al 30%)

Etilenglicol

Dietilenglicol

Butilglicol

Glicerol

1,2 propilenglicol

2.º Mayor poder reductor (potenciales más bajos) de las distintas disoluciones en medio alcalino.

Medidos los potenciales del cloruro estannoso en los diferentes disolventes y en las disoluciones de CO_3Na_2 (solución saturada) y de NaOH 2N, se observa que tienen mayor poder reductor las disoluciones de cloruro estannoso, en NaOH 2N, como era de esperar, dada la mayor alcalinidad de éstas.

Podemos considerar dos casos:

a) Poder reductor en medio de carbonato sódico (solución saturada). El orden de mayor a menor poder reductor, de las disoluciones es el siguiente:

Sorbitol

Etilenglicol

1,2 propilenglicol

Dietilenglicol

Butilglicol

Glicerol

b) El orden de mayor a menor, en medio de NaOH , es el siguiente:

Sorbitol

1,2 propilenglicol

Dietilenglicol

Glicerol

Butilglicol

Etilenglicol

} iguales

} iguales

Sobre este aspecto hay que hacer notar que los valores encontrados a partir de las variaciones del potencial al adicionar el reductor al

medio alcalino son sólo aproximados y tienen, más bien, carácter comparativo.

Durante las experiencias, se observan fluctuaciones del potencial, particularmente cuando éste alcanza valores muy negativos, con retrocesos del potencial, lo que hace sospechar la existencia de una posible acción del oxígeno atmosférico sobre el Sn(II), circunstancia que es importante tener en cuenta a la hora de escoger la disolución más adecuada.

Se han observado los siguientes hechos:

a) **Disolución en etilenglicol:** En carbonato sódico, los potenciales negativos son prácticamente estables, estabilizándose pronto en -760 mV. Sin embargo, en medio más alcalino (NaOH 2N) la inestabilidad es mayor; se observan frecuentemente retrocesos del potencial a valores menos negativos y se tarda en recuperar el potencial inicial.

b) **Disolución en butilglicol:** Potenciales muy inconstantes, que bajan lentamente con la adición del reactivo, con aparición de una reacción secundaria que acarrea la descomposición de la disolución valorante adicionada al medio alcalino, con aparición de saponificación del disolvente,, no miscibles en el agua.

c) **Disolución en 1,2—propilenglicol:** También existen oscilaciones del potencial, particularmente al agitar el líquido, necesitando una mayor cantidad de Sn(II) para que el potencial adquiera el valor constante de -760 mV.

d) **Disolución en dietilenglicol:** También existen fluctuaciones del potencial, si bien la constancia del mismo, al valor de -760 mV, se alcanza pronto. Lo mismo ocurre en medio de NaOH con la única diferencia de que se consiguen valores más negativos.

e) **Disolución en sorbitol:** Apenas existen oscilaciones o retrocesos del potencial, tanto en carbonato sódico como en hidróxido sódico.

f) **Disoluciones en glicerol:** En medio del CO_3Na_2 los potenciales tienen pocas variaciones; bajan lentamente con la adición del reactivo. En medio de NaOH la estabilidad es mayor.

A la vista de estas consideraciones, se puede establecer el siguiente orden de prelación de mayor a menor estabilidad:

Sorbitol

Glicerol

Etilenglicol

Propilenglicol

Dietilenglicol

Butilglicol

I. 3. ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES CON EL TIEMPO

Para saber si la concentración de estas disoluciones se conserva o varía, se han hecho valoraciones de las mismas a distintos intervalos de tiempo.

Se ha escogido como tipo de valoración la del ferricianuro potásico bien seguida potenciométricamente, o bien utilizando el complejo amoniacal de la plata como indicador de punto final, ya que la experiencia de la Cátedra sobre esta valoración (3, 4, 5) es suficientemente amplia como para considerarla como muy segura.

En este ensayo ya no se ha tenido en cuenta la disolución en butilglicol, que ha sido rechazada por su descomposición en medios alcalinos.

Los resultados se expresan en la tabla IV.

TABLA IV

Disolución de Cl_2Sn en	Días transcurridos hasta la valoración	Normalidad del Cl_2Sn
Etilenglicol	El día de su preparación	0,09174
	15	0,08928
	30	0,08547
	40	0,07692
Dietilenglicol	El día de su preparación	0,08695
	15	0,08510
	30	0,08393
	40	0,07891
Propilenglicol	El día de su preparación	0,08474
	15	0,08130
	30	0,06944
	40	0,04825
Sorbitol	El día de su preparación	0,08196
	15	0,06622
	30	0,04761
	40	0,01428
Glicerol	El día de su preparación	0,08902
	15	0,08908
	30	0,08878
	40	0,08858

CONSECUENCIA: Es bien notorio, a la vista de la tabla, que las disoluciones en glicerol, son las que mejor se conservan, circunstancia sabida por experiencias anteriores ya consignadas en el comiento del epígrafe I.

Ninguno de los otros disolventes mejora esta cualidad antioxidante del glicerol, poder que aún se manifiesta, aunque en menor grado, en los demás glicoles ensayados y del que carece en absoluto el sorbitol.

CONCLUSIONES GENERALES DEL APARTADO I.

Del estudio comparativo realizado en los epígrafes precedentes acerca de la fluidez, higroscopicidad, acidez de las disoluciones, potencial redox y estabilidad de las mismas y sopesando todas las posibles ventajas e inconvenientes encontrados, se llega a la conclusión general de que el glicerol tiene la manifiesta ventaja sobre los demás de la estabilidad y de la buena conservación de las disoluciones con él obtenidas, dado su poder antioxidante (6) y que esta ventaja predomina sobre el inconveniente de su mayor viscosidad.

Se rechazan sin más el sorbitol y el butilglicol; el primero por la inestabilidad del Sn(II) disuelto en él y el segundo por su descomposición en medio alcalino. Dado que el etilenglicol disuelve mucho mejor y más rápidamente el Cl_2Sn y tiene la ventaja sobre el glicerol de una mayor fluidez proponemos sustituir el etanol preconizado para aumentar la fluidez del glicerol (3) por el etilenglicol, con lo que así queda el siguiente **procedimiento** para preparar las disoluciones que vamos a utilizar en adelante.

"El peso teórico de Cl_2Sn necesario para preparar el volumen deseado de disolución 0,1N, se dispone en un matraz erlenmeyer aforado y se adiciona el volumen aproximado de etilenglicol para su disolución (aproximadamente 250 ml. para los 11,275 g de Cl_2Sn necesarios para preparar un litro de solución 0,1N) y se completa el volumen con glicerol, homogenizando la mezcla."

Cuando el glicerol es suficientemente fluido (Merck, $d=1,221$ P. a. puro bidestilado) no es necesaria la adición de alcoholes.

II. APLICACIONES CUANTITATIVAS DE LAS DISOLUCIONES DE Sn (II) EN GLICEROL O EN MEZCLAS GLICEROL-ETILENGLICOL

Ya hemos señalado anteriormente que en esta Cátedra se ha utilizado el Sn (II) como reactivo reductimétrico para valoraciones cuantitativas en medios alcalinos de carbonato sódico. Así, se ha determinado el com-

plejo $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con una disolución clorhídrica de Cl_2Sn (2), y se han valorado los aniones ferricianuro y cromato (4) y se ha aplicado el método a la determinación del cromo en aceros ferrocromos y cromitas (5).

R. Rincón, en trabajos efectuados en estos laboratorios (3), estudia el poder reductor de las disoluciones de $\text{Sn}(\text{II})$ en glicerol y encuentra, desde el punto de vista cualitativo, qué cationes y aniones pueden ser reducidos.

POSIBILIDAD DE VALORACIONES CUANTITATIVAS

Dado que el problema a valorar hay que disponerle previamente junto con la disolución de carbonato sódico en el recipiente de valoración, los métodos que, en principio, aparecen posibles, quedan restringidos a aquellos cationes que no precipitan con el carbonato sódico, o bien, que esta precipitación puede evitarse por formación de complejos de estabilidad suficiente que eviten la precipitación del catión con el citado reactivo, y que, a su vez, puedan ser reducidos por el $\text{Sn}(\text{II})$; o bien a la de aquellos aniones que en el susodicho medio alcalino de carbonato sódico aún tengan potencial oxidante suficiente para oxidar al $\text{Sn}(\text{II})$, sin que afecten al disolvente (glicerol-etilenglicol).

Así pues, se han estudiado los complejos de la plata y del mercurio, donde se han visto posibilidades de valoración en tentativas previas, valoraciones que se expondrán detalladamente más adelante.

Se ha probado igualmente la valoración del $\text{Bi}(\text{III})$, en presencia de tartratos, citratos y AEDT como agentes complejantes del catión que evitan su precipitación con carbonato sódico.

En ningún caso se han observado saltos de potencial definidos en la equivalencia. Por lo general, el valor del potencial experimenta un brusco descenso con las primeras adiciones del reactivo y luego fluctúa irregularmente. Hemos comprobado una gran tendencia del bismuto metálico a adherirse al electrodo indicador de platino, lo que puede justificar las dificultades observadas.

Las soluciones clorhídricas de $\text{Au}(\text{III})$, cuando no son muy concentradas, con un gran exceso de carbonato sódico, permanecen en disolución. Seguido el proceso de reducción potenciométricamente, aun utilizando electrodo indicador de oro, no se encuentran resultados reproducibles.

Naturalmente, no se ha intentado la valoración del $\text{Hg}(\text{I})$ por su dismutación en carbonato sódico, ni lo de $\text{Cu}(\text{II})$, porque sólo es reducido cuantitativamente a ebullición.

Respecto a los distintos aniones que aún conservan poder oxidante suficiente en el medio alcalino en que trabajamos, el ferricianuro y el cromato ya han sido estudiados, como reiteradamente hemos dicho, en trabajos precedentes en estos laboratorios (4), (5).

El permanganato actúa sobre los disolventes (glicerol y etilenglicol.) a los que oxida, por lo que no es posible su valoración en carbonato sódico. Lo mismo ocurre con los hipohalogenitos.

Sin embargo, las disoluciones de cloramina T, en virtud de su menor potencial redox en medio alcalino, es posible su valoración, como expondremos detalladamente más adelante.

Respecto a los teluritos, más fácilmente reductibles que los teluratos, después de muchos ensayos, y aun cuando en la equivalencia, o en sus proximidades, se observa un salto de potencial de unos 200 mV, se abandonaron los ensayos por obtenerse errores que en algunos casos, superan el 8%.

No se ensayaron selenitos o seleniats, porque la reducción es lenta y sólo tiene lugar la precipitación cuantitativa en caliente.

La reducción del H_2O_2 es también lenta en este medio, y por eso no se ha hecho estudio cuantitativo.

En resumen, el estudio cuantitativo de esta segunda parte, abarca los siguientes epígrafes:

- a) Valoración de los complejos del mercurio (II).
- b) Valoración de los complejos de la plata (I).
- c) Valoración de la cloramina T.

Finalmente, se efectúan algunas valoraciones indirectas utilizando un exceso de ferricianuro potásico como oxidante, y valorando el exceso con la disolución de Cl_2Sn .

II. 1. VALORACIONES DE LOS COMPLEJOS DEL Hg (II)

Desde un punto de vista teórico, los potenciales redox de los sistemas Hg (II) como núcleos de complejo/Hg metálico, serán tanto más negativos cuanto más estable sea el complejo(9), (10); o sea, cuanto más pequeño sea el valor de la constante de estabilidad correspondiente, lo que equivale a decir que serán más difícilmente reductibles a mercurio metálico por el Sn (II) a medida que la estabilidad del complejo sea mayor.

Sin embargo, dado que también disminuye el potencial redox del sistema Sn (IV) / Sn (II) en medio alcalino, y que este incremento del poder reductor puede ser suficientemente grande, será posible, en prin-

cipio, conseguir la reducción a Hg metálico por el Sn (II), cualquiera que sea la estabilidad del complejo formado.

Por ejemplo, es sabido el hecho de que el I_4Hg^{2-} no precipita mercurio metálico por el Sn (II) en medio ácido, pero sí en medio alcalino, circunstancia que utiliza S. Arribas en Marcha Analítica de Cationes sin precipitación de sulfuros (11) para efectuar un reconocimiento directo del Hg^{2+} con Sn (II) mediante un ensayo que resulta prácticamente específico, y cuyos detalles y aplicaciones a otros campos está en estudio en esta Cátedra(12).

En la tabla V se consignan los valores, sacados de la bibliografía de las distintas constantes de los complejos del Hg (II).

TABLA V (13)

Compuesto	Valor de K	p K
Cl_2Hg	1, $7,10^{-13}$	12,78
Cl_4Hg^{2-}	1, $2,10^{-15}$	14,92
$(SCN)_2Hg$	3, $4,10^{-15}$	17,47
$(SCN)_4Hg^{2-}$	5, $9,10^{-22}$	21,23
I_4Hg^{2-}	1,48, 10^{-30}	29,83
$(S_2O_3)_2Hg^{2-}$	3, $6,10^{-30}$	29,44
$(S_2O_3)_3Hg^{4-}$	1,26, 10^{-32}	31,90
$(S_2O_3)_4Hg^{6-}$	2, $8,10^{-34}$	33,24
$(CN)_4Hg^{2-}$	4, 10^{-42}	41,40
Y Hg^{2+}	3, $10,10^{-21}$	22,51

ANTECEDENTES.—En la bibliografía consultada no se encuentra descrito más que un procedimiento basado en un proceso redox llevado a cabo en medio alcalino para valorar los complejos del Hg (II) y ha sido precisamente efectuado en esta Cátedra, empleando el Sn (II) como agente reductor del $Hg(SCN)_4^{2-}$ (2).

Sin embargo, sí que existen algunas citas, aunque escasas, del empleo de los citados complejos para otras valoraciones. Así, C. del Fresno y Alvarez Piquero (14), determinan As (III) y Sb (III), pero no Sn (II), con el complejo I_4Hg^{2-} en medios fuertemente básicos de NaOH.

F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas (15) valoran directamente el ión ferricianuro con I_4Hg^{2-} en disolución 2N de NaOH e indirectamente sales crómicas, arsenitos, peróxido de hidrógeno e hidracina.

F. Lucena (16), valora también el ión ferricianuro directamente con $(SCN)_4Hg^{2-}$ a diversos medios de pH, encontrando buenos valoses en disoluciones de carbonato sódico, pero no en medios de NaOH.

En experiencias anteriores, realizadas en esta Cátedra(1), se hizo un intento de valorar, además del mercuritiocianato citado, otros complejos del mercurio, utilizando soluciones clorhídricas de Sn (II) y trabajando incluso en atmósfera inerte de CO_2 , no encontrando resultados satisfactorios, posiblemente porque la acidez elevada de las disoluciones de Cl_2Sn introducían reacciones secundarias con posible descomposición de los complejos ensayados.

Sin embargo, reproducido el intento ahora con las disoluciones en glicerol del Cl_2Sn , o con disoluciones en mezclas glicerol-etilenglicol, los resultados han sido satisfactorios, conforme se expone más adelante.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos empleados

Cloruro estannoso O, 1N.—Se han preparado dos tipos de disoluciones: una, la A), en glicerol Merck, para análisis; otra, la B), en una mezcla de tres partes de glicerol y una de etilenglicol; ambas a partir de la sal bihidratada $Cl_2Sn \cdot 2H_2O$, pura, para análisis.

La disolución A) se prepara, disolviendo la cantidad teórica de cloruro estannoso en el volumen requerido de glicerol y se deja estar hasta la disolución total. No es conveniente agitar, pues se introducen burbujas de aire que pueden facilitar la oxidación de Sn (II) a Sn (IV).

Para obtener la disolución B), la cantidad teórica de la sal se añade a 250 ml de etilenglicol, y se deja estar hasta disolución completa. Se completa el volumen con glicerol y se homogeneiza la mezcla.

Valoración de las disoluciones de Cl_2Sn

Como ya se ha dicho anteriormente, se ha escogido como tipo de valoración de estas disoluciones, la del ferricianuro potásico, suficientemente comprobada en esta Cátedra (3, 4, 5), bien seguida potenciométricamente, o bien usando el complejo amoniacal de la plata como indicador de punto final.

Se ha empleado una disolución 0,1000N exacta de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ purísimo, para análisis, Merck, previamente secada a 110°C , considerada como tipo primario(17), (18).

Se han obtenido los siguientes factores:

Solución A) = 0,915; Solución B) = 0,904

Carbonato sódico.—Solución saturada en agua destilada del producto puro, para análisis, cristalizado.

Complejos del mercurio (II).—Se han preparado en el mismo momento de su utilización a partir de una disolución 0,1N de nitrato mercuríco valorada por el método de Volhard (19), utilizando como indicador el alumbre férrico.

El volumen que se intenta valorar se dispone en el recipiente de valoración; se adicionan unos ml de la disolución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total y, posteriormente, solución 2N del reactivo complejante hasta disolución total del precipitado. Se completa con carbonato sódico hasta el volumen requerido para la valoración y se procede a realizar ésta conforme se indica en el procedimiento operatorio.

Dispositivos y aparato utilizado

Se ha seguido el curso de la valoración potenciométrica empleando un valorador WTW, tipo pH 390, cuya escala está comprendida entre + 1500 y — 1500 mV, con electrodos de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia.

Cuando es preciso hacer la valoración en atmósfera inerte se emplea un vaso especial de doble pared, por si es necesario calentar, con tapa perfectamente ajustada y construida de manera adecuada para poder colocar en ella: los electrodos, la bureta, y permitir la entrada y salida del CO_2 . Figs. 1 y 2.

II. 2. VALORACION DEL $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$

Aunque esta valoración ya ha sido conseguida satisfactoriamente en esta Cátedra(2) con disoluciones corrientes de Cl_2Sn en Cl H , se ha ensayado si es posible realizarla también con el reactivo disuelto en glicerol y en mezcla de etilenglicol-glicerol y se han obtenido resultados poco concordantes, ya que si el CO_2 que se produce al caer la disolución de Cl_2Sn en ClH sobre el exceso de CO_3Na_2 que contiene el complejo a valorar garantiza la atmósfera inerte, no ocurre así cuando se emplean soluciones de Cl_2Sn en glicerol o en glicerol-etilenglicol, pues el pH que poseen estas

soluciones no permite la formación de CO_2 . Es, por tanto, indispensable, para obtener buenos resultados en esta volumetría, operar en atmósfera inerte de CO_2 . En estas condiciones se han obtenido valores constantes y saltos de potencial bien definidos.

PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A la disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1N de $f = 1,05$, dispuesta en el vaso especial para valoraciones en atmósfera inerte de CO_2 , se adicionan unos ml de solución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total y, a continuación, solución 2N de SCNK hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml más de carbonato sódico, más un poco de producto sólido y se procede a realizar la valoración con cloruro estannoso en glicerol de $f = 0,915$ (solución A), y en mezcla de glicerol etilenglicol de $f = 0,904$ (solución B). El transcurso de la valoración se sigue potenciométricamente, con electrodo de platino como indicador y ESC como referencia. Se utiliza un agitador magnético, ya que el dispositivo de atmósfera inerte no permite la agitación mecánica.

Los resultados obtenidos utilizando la solución A) se encuentran en la tabla VI; en la VII, los que se obtienen con la solución B); en la tabla VIII las variaciones del potencial, y en la fig. 4 la gráfica correspondiente.

TABLA VI

Soluciones:

1. $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1N de $f = 1,05$
2. Cl_3Sn (en glicerol) 0,1N $f = 0,915$ — (Disolución A)
3. CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado)

MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000N corregi dos puestos	MI de Cl_3Sn 0,0915N gas- tados	MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000N encon- trados	Error absoluto	Error relativo	Diferencia %
5,25	5,75	5,26	+ 0,01	0,0019	+ 0,19
10,50	11,55	10,56	+ 0,06	0,0057	+ 0,57
15,75	17,25	15,78	+ 0,03	0,0019	+ 0,19
21	23,05	21,09	+ 0,09	0,0042	+ 0,42
26,25	28,70	26,26	+ 0,01	0,00038	+ 0,03
31,5	34,45	31,52	+ 0,02	0,00063	+ 0,06

TABLA VII

Soluciones:

1. $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1N de $f = 1,05$
2. Cl_2Sn (en mezclas de etilenglicol-glicerol) 0,1N; $f = 0,904$
3. CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado)

MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000 N corre- gidos puestos	MI de Cl_2Sn 0,0804 N gastados	MI de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1000 N encontrados	Error absoluto	Error relativo	Diferencia %
5,25	5,85	5,28	+ 0,03	0,005	+ 0,5
10,50	11,65	10,53	+ 0,03	0,0027	+ 0,27
15,75	17,50	15,82	+ 0,07	0,0044	+ 0,44
21	23,30	21,06	+ 0,06	0,0028	+ 0,28
26,25	29,10	26,30	+ 0,05	0,0019	+ 0,19
31,5	34,85	31,50	—	—	—

TABLA VIII

Se valoran 10 ml. de mercuritiocianato equivalentes a 10,50 ml. 0,1000 N

VARIACIONES DE POTENCIAL

Ml. de Cl_2 Sn añadidos	Potencial en mV. contra E.S.C.	$\Delta E / \Delta V$
0,00	+ 75	
2,00	+ 73	1
4,00	+ 70	1,5
6,00	+ 65	2,5
8,00	+ 50	7,5
10,00	+ 30	10
11,00	0	30
11,10	- 10	100
11,20	- 20	100
11,30	- 30	100
11,35	- 40	200
11,40	- 50	200
11,45	- 70	400
11,50	- 90	400
11,55	- 120	600
11,60	- 150	600
11,65	- 190	800
11,70	- 400	4.200 Máx.
11,80	- 460	600
12,00	- 500	200
12,20	- 530	150
12,30	- 540	100
12,40	- 550	100
12,50	- 560	100

ml. de mercuritiocianato puestos 10,50
 ml. de mercuritiocianato encontrados 10,53
 Diferencia % +0,24

PRECISION DE LOS RESULTADOS

Con objeto de fijar la reproductividad de los procedimientos consignados y, en consecuencia, la bondad y grado de concordancia de los mismos, así como si un resultado es o no, aceptable o rechazable, se han hallado la desviación media y la desviación normal o standard a partir de un conjunto de diez determinaciones sobre el mismo volumen de muestra.

La desviación media, σ , es la media aritmética del conjunto de las desviaciones, d , entendiéndose por desviación la diferencia entre el valor hallado y la medida aritmética de los valores hallados.

$$\sigma = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n}{n} = \frac{\sum d}{n}$$

La desviación normal, standard o cuadrática σ es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones partidas por el número de determinaciones menos uno

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

Para rechazar un resultado se adopta el criterio usualmente establecido, de que la desviación de dicho resultado d_i sea igual o mayor que el doble de la desviación normal:

$$d_i \geq 2\sigma$$

Los resultados obtenidos para la valoración de Hg^{2+} en su complejo con tiocianato, se encuentran en las tablas IX y X.

TABLA IX

Valores encontrados en la determinación de 10 ml de $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$ 0,1N de $f = 1,05$ con Cl_2Sn disuelto en glicerol, 0,1N de $f = 0,915$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$ 0,105N	ml de $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,56	10,56	0,00
2	10,54		- 0,02
3	10,56		0,00
4	10,59		+ 0,03
5	10,56		0,00
6	10,54		- 0,02
7	10,56		0,00
8	10,56		0,00
9	10,55		- 0,01
10	10,53		+ 0,02

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

$$\sigma = 0,0155$$

$$2\sigma = 0,031$$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

TABLA X

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,1N de $f=1,05$ con Cl_2Sn , disuelto en etilenglicol-glicerico, 0,1N de $f=0,904$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ 0,105N	Ml de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,52	10,53	— 0,01
2	10,53		0,00
3	10,53		0,00
4	10,54		+ 0,01
5	10,51		— 0,02
6	10,55		+ 0,02
7	10,53		0,00
8	10,56		+ 0,03
9	10,50		— 0,03
10	10,53		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

$$\sigma = 0,0177$$

$$2 \sigma = 0,0354$$

II. 3. VALORACION DEL I_4Hg^{2+}

Esta volumetría ha sido intentada anteriormente en estos laboratorios, sin éxito, utilizando disoluciones clorhídricas del reactivo Cl_2Sn . En este caso, no se logran saltos de potencial definidos y los valores sucesivos del potencial del sistema reaccionante acusan fluctuaciones y retrocesos continuados. Ni aun operando en atmósfera inerte, se obtuvieron valores concordantes.

Sin embargo, con las soluciones A y B., se obtienen resultados buenos, sin necesidad de atmósfera inerte, conforme se indican en las tablas que vienen a continuación.

La explicación a este hecho posiblemente se encuentre en el poder complejante y antioxidante de la glicerina, aparte de la escasa acidez de las disoluciones. El poder complejante impide la precipitación de sales básicas de Sn (IV), lo que favorece la reducción impidiendo la superposición de reacciones secundarias que afecten al potencial, mientras que la pequeña acidez mantiene el pH prácticamente constante aun en el lugar de contacto del reactivo con el problema.

PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A volúmenes distintos de la disolución de $(NO_3)_2Hg$ 0,1N de $f=0,992$, dispuestos en el vaso de valoración, se adiciona disolución saturada de CO_3Na_2 hasta precipitación total y, a continuación, disolución 2N de IK hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml más de disolución de carbonato sódico más unos gramos de producto sólido. Se introducen los electrodos y el sistema de agitación mecánica y se procede a la valoración.

En las tablas XI, XII y XIII se expresan los resultados hallados con las soluciones A y B y las variaciones del potencial y en la fig. 4 la gráfica correspondiente a dichas variaciones en función del volumen del reactivo añadido.

Los datos que señalan la precisión del método en el procedimiento operatorio seguido se encuentran en las tablas XIV y XV.



TABLA XI

Soluciones:

1.— I_4Hg^{2-} 0,1N de $f = 0,992$.2.— Cl_2Sn (en glicerol) 0,1N $f = 0,915$ (Disolución A).3.— CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado).

ml de I_4Hg^{2-} 0,1000N cor- rigidos puestos	ml de Cl_2Sn 0,0915N gastados	ml de I_4Hg^{2-} 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia % /.
4,96	5,40	4,94	0,02	0,004	- 0,4
9,92	10,85	9,93	0,01	0,001	+ 0,1
14,88	16,3	14,91	0,03	0,002	+ 0,2
19,84	21,7	19,85	0,01	0,0005	+ 0,05
24,80	27,15	24,84	0,04	0,0006	+ 0,16
29,76	32,55	29,78	0,02	0,0016	+ 0,06

TABLA XII

Soluciones:

- 1.— I_4Hg^{2+} 0,1N de $f = 0,992$.
- 2.— Cl_2Sn (en mezclas de etilenglicol-glicerico) 0,1N; $f = 0,8333$.
- 3.— CO_3Na_2 saturado.

ml de I_4Hg^{2+} 0,1000N gastados	ml de Cl_2Sn 0,08333N gastados	ml de I_4Hg^{2+} 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	diferencia °
4,96	6,00	5	0,04	0,008	+ 0,8
9,92	11,95	9,96	0,04	0,004	+ 0,4
14,88	17,90	14,92	0,04	0,0026	+ 0,26
19,84	23,85	19,87	0,03	0,0015	+ 0,15
24,80	29,80	24,83	0,03	0,0012	+ 0,12
29,76	35,75	29,79	0,03	0,001	+ 0,1

TABLA XIII

Se valoran 10 ml. de iodomercuriato equivalentes a 9,92 ml. 0,1000 N.

VARIACIONES DE POTENCIAL

Ml de Cl_2 Sn añadidos	Potencial en mV contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	— 130	15
2,00	— 160	20
4,00	— 200	25
6,00	— 250	—
8,00	— 250	25
9,00	— 300	30
9,50	— 315	30
10,00	— 330	40
10,50	— 350	40
11,00	— 370	40
11,50	— 390	100
11,60	— 400	—
11,65	— 400	—
11,70	— 400	100
11,75	— 405	100
11,80	— 410	100
11,85	— 415	100
11,90	— 420	200
11,95	— 680	5.000 → Máx.
12,00	— 430	200
12,05	— 690	200
12,10	— 700	200
12,15	— 710	200
12,20	— 720	200
12,30	— 730	

ml de $\text{I}_4 \text{ Hg}^{2+}$ puestos 9,92
 ml de $\text{I}_4 \text{ Hg}^{2+}$ encontrados 9,96
 Diferencia por 100 + 0,4

TABLA XIV

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de I_4Hg^{2+} 0,1N de $f = 0,992$ con Cl_2Sn , disuelto en glicerol, 0,1N de $f = 0,915$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de I_4Hg^{2+} 0,0992N	ml de I_4Hg^{2+} encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,92	9,93	— 0,01
2	9,96		+ 0,03
3	9,93		0,00
4	9,92		— 0,01
5	9,93		0,00
6	9,97		+ 0,04
7	9,93		0,00
8	9,91		— 0,02
9	9,93		0,00
10	9,92		— 0,01

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0188$$

$$2\sigma = 0,0376$$

No se rechaza el resultado número 6, aunque el valor de su desviación es mayor que 2σ ya que la diferencia entre el valor de esta desviación y 2σ es mínimo.

TABLA XV

Valores encontrados en la determinación del 10 ml. de I_4Hg^{2-} 0,1N de $f = 0,992$ con Cl_2Sn , disuelto en etilenglicol-glicerol 0,1N de $f = 0,8333$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de I_4Hg^{2-} —0,0992N	ml de I_4Hg^{2-} — encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,96	9,96	0,00
2	9,93		— 0,03
3	9,96		0,00
4	9,99		+ 0,03
5	9,95		— 0,01
6	9,96		0,00
7	9,96		0,00
8	9,95		— 0,01
9	9,96		0,00
10	9,99		+ 0,03

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}}$$

$$\sigma = 0,0179$$

$$2 \sigma = 0,0358$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

II. 4. VALORACION DEL Hg(AEDT)²⁻

Por vez primera se efectúa la valoración de este complejo por precipitación de mercurio metálico. No existen antecedentes bibliográficos a este respecto, aunque el AEDT, como ocurre con otros cationes, haya sido ampliamente utilizado en valoraciones complexométricas de compuestos del mercurio(20).

Las primeras tentativas para efectuar esta valoración, seguida potenciométricamente, realizadas al aire, no dieron resultados satisfactorios. Las fluctuaciones y retrocesos del potencial eran tan continuados que no era posible fijar con exactitud el punto de equivalencia.

Sin embargo, realizada la valoración en atmósfera de CO₂ se obtuvieron resultados concordantes y reproducibles, conforme señalan las tablas que se insertan a continuación.

Es de resaltar el hecho de que de los diversos complejos del mercurio ensayados, los del mercuriotiocianato y AEDT necesitan atmósfera inerte, circunstancia que no es necesaria para valorar los complejos con yoduro o tiosulfato. Dado que la constante de estabilidad de estos dos últimos es mayor que la de los dos primeros (tabla V), se puede adelantar la hipótesis de que en los complejos menos perfectos tienen lugar reacciones secundarias, posiblemente con el anión que funciona como ligando, con intervención del oxígeno atmosférico.

PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A la disolución de (NO₃)₂Hg 0,1N de $f = 1,05$ dispuesta en el vaso especial para valoraciones en atmósfera inerte de CO₂, se adicionan unos ml de solución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total, y, a continuación, solución al 5% de AEDT hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml más de carbonato sódico más un poco de producto sólido y se procede a realizar la valoración con cloruro estannoso en glicerol de $f = 0,915$ (solución A), y en mezcla de glicerol-etilenglicol de $f = 0,904$ (solución B). El transcurso de la valoración se sigue potenciométricamente con electrodo de platino como indicador y E. S. C. como referencia, utilizando agitación magnética.

Los resultados obtenidos utilizando la solución A, se encuentran en la tabla XVI; en la XVII, los que se obtienen con la solución B, y en la XVIII, las variaciones de potencial. En la figura 5 se representa la gráfica correspondiente.

Los datos que señalan la precisión del método en el procedimiento operatorio seguido, se encuentran en las tablas XIX y XX.

TABLA XVI

Soluciones:

1. Hg(AEDT)²⁻ 0,1N de f = 1,05
2. Cl₂Sn (en glicerol) 0,1N f = 0,915
3. CO₃Na₂ (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de Hg(AEDT) ²⁻ 0,100N corregidos puestos	ml de Cl ₂ Sn 0,0915N gastados	ml de Hg(AEDT) ²⁻ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia $\frac{v_1}{v_0}$
5,25	5,75	5,26	0,01	0,0019	+ 0,19
10,50	11,50	10,52	0,02	0,0019	+ 0,19
15,75	17,25	15,73	0,02	0,0012	— 0,12
21,00	23,00	21,04	0,04	0,0019	+ 0,19
26,25	28,70	26,26	0,01	0,0003	+ 0,03
31,50	34,40	31,47	0,03	0,0009	— 0,09

TABLA XVII

Soluciones:

1. Hg(AEDT)²⁻ 0,1N de f = 1,05
2. C₂Sn (en mezclas de etilenglicol-glicerol) 0,1N f = 0,904
3. CO₃Na₂ (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de Hg(AEDT) ²⁻ 0,1000N corregidos puestos	ml de Cl ₂ Sn 0,0904N gastados	ml de Hg(AEDT) ²⁻ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia % ₁₀
5,25	5,75	5,9	0,06	0,011	- 1,1
10,50	11,65	10,53	0,03	0,0028	+ 0,28
15,75	17,45	15,77	0,02	0,0012	+ 0,12
21,00	23,20	20,97	0,03	0,0014	- 0,14
26,25	29,05	26,26	0,01	0,0003	+ 0,03
31,50	34,80	31,45	0,05	0,0015	- 0,15

TABLA XVIII

Se valoran 10 ml de Hg (AEDT)²⁻ equivalentes a 10,50 ml 0,1000N

VARIACIONES DE POTENCIAL

MI. de Cl ₂ Sn. añadidos	Potencia en mV. contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	— 30	15
2,00	— 60	5
4,00	— 70	5
6,00	— 80	5
8,00	— 90	7,5
10,00	— 105	15
11,00	— 120	—
11,10	— 120	50
11,20	— 125	50
11,30	— 130	—
11,40	— 130	—
11,45	— 130	—
11,50	— 130	200
11,55	— 140	200
11,60	— 150	5.200 → Máx.
11,65	— 410	400
11,70	— 430	200
11,80	— 450	200
11,90	— 470	100
12,00	— 480	100
12,10	— 490	—
12,20	— 490	50
12,30	— 495	50
12,40	— 500	—

MI de Hg (AEDT)²⁻ puestos 10,50
 MI. de Hg (AEDT)²⁻ encontrados 10,53
 Diferencia % +0,28

TABLA XIX

Valores encontrados en la determinación de 10 ml de Hg(AEDT)²⁻ 0,1N de f = 1,05 con Cl₂Sn, disuelto en glicerol 0,1N f = 0,915 en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de Hg(AEDT) ²⁻ 0,105N	ml de Hg(AEDT) ²⁻ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,52		0,00
2	10,55		+ 0,03
3	10,54		+ 0,02
4	10,52		0,00
5	10,50	10,52	- 0,02
6	10,49		- 0,03
7	10,55		+ 0,03
8	10,52		0,00
9	10,52		0,00
10	10,51		= 0,01

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,02$$

$$2\sigma = 0,04$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2 σ

TABLA XX

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$ 0,1N de $f = 1,05$ con Cl_2Sn , disuelto en etilenglicol-glicerol, 0,1N de $f = 0,904$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$ 0,105N	ml de $\text{Hg}(\text{AEDT})^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,53		0,00
2	10,53		0,00
3	10,52		- 0,01
4	10,55		+ 0,02
5	10,51	10,53	- 0,02
6	10,56		+ 0,03
7	10,53		0,00
8	10,50		- 0,03
9	10,54		+ 0,01
10	10,53		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0177$$

$$2 \sigma = 0,0354$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

II. 5. VALORACION DEL $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$

Esta volumetría, lo mismo que la del I_4Hg^{2-} , ya ha sido intentada, sin éxito, en esta Cátedra, utilizando Cl_2Sn disuelto en ácido clorhídrico. Posiblemente los resultados poco satisfactorios encontrados fueron debidos a la acidez proporcionada por la disolución clorhídrica del Cl_2Sn , que al caer sobre la disolución alcalina del $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ destruyen parcialmente el complejo. Sin embargo, con las soluciones de Cl_2Sn en glicerol y en glicerol-etilenglicol, se obtienen resultados buenos sin necesidad de atmósfera inerte, conforme señalan las tablas correspondientes.

PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A volúmenes distintos de la disolución de $(NO_3)_2Hg$ 0,1N de $f = 0,992$ dispuestos en el vaso de valoración se adiciona solución saturada de CO_3Na_2 hasta precipitación total y, a continuación, disolución 2 N de $S_2O_3Na_2$ hasta disolución total del precipitado. Se añaden unos 50 ml. más de disolución de carbonato sódico, más unos gramos del producto sólido, se introducen los electrodos y el sistema de agitación mecánica y se procede a la valoración.

En las tablas XXI, XXII y XXIII se exponen los resultados hallados con las soluciones A y B y las variaciones de potencial, y en la fig. 6, la gráfica correspondiente a dichas variaciones en función del volumen del reactivo añadido.

Los datos que indican la precisión del método descrito se encuentran en las tablas XXIV y XXV.

Volumen de $(NO_3)_2Hg$ (ml)	Volumen de CO_3Na_2 (ml)	Volumen de $S_2O_3Na_2$ (ml)	Potencial (mV)	Observaciones
10	10	10	100	
20	20	20	100	
30	30	30	100	
40	40	40	100	
50	50	50	100	
60	60	60	100	
70	70	70	100	
80	80	80	100	
90	90	90	100	

TABLA XXI

Soluciones:

1. $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1N de $f = 0,992$
2. Cl_2Sn (en glicerol) 0,1N $f = 0,915$
3. CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N corregidos puestos	ml de Cl_2Sn 0,0915N gastados	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,96	5,50	4,94	0,02	0,004	- 0,4
9,92	10,90	9,97	0,05	0,005	+ 0,5
14,88	16,30	14,91	0,03	0,002	+ 0,2
19,84	21,70	19,85	0,01	0,0004	+ 0,04
24,80	27,20	24,78	0,02	0,0008	- 0,08
29,76	32,50	29,73	0,03	0,001	- 0,1

TABLA XXII

Soluciones:

1. $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1N de $f = 0,992$
2. Cl_2Sn (en mezclas de etilenglicol-glicerol) 0,1N $f = 0,8333$
3. CO_3Na_2 (solución saturada del producto cristalizado)

ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N corregidos puestos	ml de Cl_2Sn 0,08333N gastados	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,96	5,90	4,92	0,04	0,008	- 0,8
9,92	11,90	9,92	0,00	0,000	0,00
14,88	17,80	14,83	0,05	0,0033	- 0,3
19,84	23,80	19,83	0,01	0,0005	- 0,05
24,80	29,80	24,83	0,03	0,0012	+ 0,12
29,76	35,80	29,83	0,07	0,0023	+ 0,23

TABLA XXIII

Se valoran 10 ml. de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ equivalentes a 9,92 ml. 0,1000N

VARIACIONES DE POTENCIAL

ml de Cl_2 Sn. añadidos	Potencial en mV. contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	— 195	20
2,00	— 235	20
4,00	— 275	20
6,00	— 315	22,5
8,00	— 360	25
9,00	— 385	—
10,00	— 385	—
10,50	— 385	30
11,00	— 400	—
11,50	— 400	—
11,55	— 400	100
11,60	— 405	100
11,65	— 410	200
11,70	— 420	200
11,75	— 420	300
11,80	— 435	5.300 → Máx.
11,85	— 700	300
11,90	— 715	150
12,00	— 730	—
12,10	— 730	100
12,20	— 740	100
12,30	— 750	100
12,40	— 760	—
12,50	— 760	—
12,60	— 760	—

ml. de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ puestos 9,92
 ml. de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ encontrados 9,92
 Diferencia % no hay



TABLA XXIV

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1N de $f = 0,992$ con Cl_2Sn , disuelto en glicerol, 0,1N de $f = 0,915$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,0992N	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,00		+ 0,03
2	9,96		- 0,01
3	9,97		0,00
4	9,97		0,00
5	9,94	9,97	- 0,03
6	9,99		+ 0,02
7	9,97		0,00
8	9,97		0,00
9	9,97		0,00
10	9,98		+ 0,01

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0163$$

$$2 \sigma = 0,0326$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

TABLA XXV

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1N de $f = 0,992$ con Cl_2Sn disuelto en etilenglicol-glicerol, 0,1N de $f = 0,833$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ —0,0992N	ml de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,95		+ 0,03
2	9,92		0,00
3	9,93		+ 0,01
4	9,92		0,00
5	9,92	9,92	0,00
6	9,90		— 0,02
7	9,89		— 0,03
8	9,92		0,00
9	9,96		+ 0,04
10	9,92		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0208$$

$$2 \sigma = 0,0416$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

II. 6. VALORACION DEL COMPLEJO AMONIAICAL DE LA PLATA

Entre las numerosas aplicaciones analíticas de las sales de plata en volumetrías de precipitación o de formación de complejos, o bien entre los variados métodos descritos por la literatura para valorar sales de plata, son muy escasos los que se basan en una precipitación del catión al estado elemental, y entre éstos, todavía menos, los que operan en medio alcalino.

Posiblemente fueron C. del Fresno y E. Mairlot (21), los primeros que valoraron el catión Ag^+ en medio alcalino, empleando sulfato de vanadilo como agente reductor y utilizando el método potenciométrico para detectar el punto final.

En medio ácido, se han utilizado como agentes reductores el ácido fórmico, el formaldehído, el ácido ascórbico y el cinc metálico. Parece ser que es el ácido ascórbico el que da mejores resultados (22).

Más recientemente, se ha propuesto el sulfato ferroso en presencia de AEDT, a pH 5 regulado, para la precipitación de pequeñas cantidades de plata (23).

No hemos encontrado otros antecedentes que determinen la plata por precipitación al estado elemental en medio alcalino, ni tampoco referencia alguna al empleo del Cl_2Sn como agente reductor.

Ya hemos dejado constancia reiterada de que el complejo amoniacal de la plata se ha empleado como indicador de punto final en la valoración de ferricianuros (4) en estos laboratorios, y dada la facilidad con la que la plata se reduce, parece oportuno intentar esta valoración, bien en este complejo amoniacal o en otros suficientemente estables que impidan la precipitación de la plata con el carbonato sódico.

Se han ensayado, además del complejo amoniacal, los que forma el catión con cianuro potásico, con tiosulfato sódico y con AEDT.

El complejo cianurado no es reducido por el Sn (II) en medio alcalino de carbonato sódico; el complejo tiosulfúrico tiene el inconveniente de su inestabilidad y fácil dismutación con precipitación SAg_2 , negro.

En los intentos de valoración, a partir del complejo con AEDT, no se hallan valores concordantes, ni reproducibles, ni aun utilizando electrodo de plata como indicador o trabajando en atmósfera inerte.

Por consiguiente, sólo ha podido ser estudiada con amplitud la valoración del complejo amoniacal.

PROCEDIMIENTO OPERATORIO

A la disolución de NO_3Ag 0,1N Merck, pura para análisis, disuelta en el vaso de valoración se adiciona disolución saturada de carbonato sódico hasta precipitación total y a continuación disolución de NH_4OH 2N hasta disolución completa del precipitado.

Se añaden unos 50 ml. más de solución saturada de carbonato sódico más un poco del producto sólido y se procede a realizar la valoración con Cl_2Sn en glicerol de $f = 0,960$ (solución A) y en mezcla de glicerol-etilenglicol de $f = 1,05$ (solución B). La valoración se sigue potenciométricamente con electrodo de platino como indicador y E. S. C. como referencia. La agitación utilizada fue mecánica. Es independiente verificar la valoración al aire o en atmósfera inerte de CO_2 .

Los resultados obtenidos utilizando la solución A se encuentran en la tabla XXVI, en la XXVII los que se obtienen con la solución B; en la tabla XXVIII, las variaciones de potencial y en las figura 7 la gráfica correspondiente a dichas variaciones.

Los datos que señalan la precisión del método en el procedimiento operatorio seguido, se encuentran en las tablas XXIX y XXX.

TABLA XXVI

Soluciones:

1. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N
2. Cl_2Sn (en glicerol) 0,1N de $f = 0,906$ (disolución A)
3. CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N puestas	ml de Cl_2Sn 0,0906N gastados	ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
5	5,50	4,98	0,02	0,004	— 0,4
10	11,20	10,04	0,04	0,004	+ 0,4
15	16,60	15,03	0,03	0,002	+ 0,2
20	22,10	20,02	0,02	0,001	+ 0,10
25	27,70	25,09	0,09	0,0036	— 0,36
30	33,30	30,16	0,16	0,0053	+ 0,53

TABLA XXVII

Soluciones:

1. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N
2. Cl_2Sn (etilenglicerol-glicerol) de $f = 1,05$ (disolución B)
3. CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N puestas	ml de Cl_2Sn 0,105N gastados	ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
5	4,75	4,99	0,01	0,002	— 0,2
10	9,55	10,02	0,02	0,002	+ 0,2
15	14,30	15,01	0,01	0,0006	+ 0,06
20	19,10	20,05	0,05	0,0025	+ 0,25
25	23,80	24,99	0,01	0,0004	— 0,04
30	28,60	30,03	0,03	0,001	+ 0,10

TABLA XXVIII

Se valoran 10 ml. de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1000 N.

VARIACIONES DE POTENCIAL

Ml. de Cl_2 Sn añadidos	Potencial en mV contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	+ 115	
1,00	+ 110	5
2,00	+ 105	5
3,00	+ 100	5
4,00	+ 95	5
5,00	+ 85	10
6,00	+ 75	10
7,00	+ 65	10
7,50	+ 60	10
8,00	+ 50	20
8,50	+ 30	40
9,00	+ 10	40
9,10	0	100
9,20	— 10	100
9,30	— 20	100
9,35	— 30	200
9,40	— 40	200
9,45	— 60	400
9,50	— 85	500
9,55	— 320	4.700 → Máx.
9,60	— 320	—
9,70	— 330	100
9,80	— 340	100
9,90	— 350	100
10,00	— 360	100

Ml. NO_3 Ag. O,IN puestos	10,00
Ml. NO_3 Ag. O,IN encontrados	10,02
Diferencia %	+0,20

TABLA XXIX

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N de $f = 1,000$ con Cl_2Sn disuelto en glicerol 0,1N de $f = 0,906$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1000N	ml $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,04		0,00
2	10,04		0,00
3	10,02		- 0,02
4	10,07		+ 0,03
5	10,04	10,04	0,00
6	10,05		+ 0,01
7	10,04		0,00
8	10,04		0,00
9	10,04		0,00
10	10,02		- 0,02

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0143$$

$$2 \sigma = 0,0286$$

No se rechaza el resultado número 4, aunque **el valor de** su desviación es mayor que 2σ , ya que la diferencia entre el valor de esta desviación y 2σ es mínima.

TABLA XXX

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1N de $f = 1,000$ con Cl_2Sn disuelto en etilenglicol-glicerol 0,1N de $f = 1,05$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestra de 10 ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 0,1000N	ml de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,03	10,02	+ 0,01
2	10,02	10,02	0,00
3	10,00	10,02	- 0,02
4	10,04	10,02	+ 0,02
5	10,02	10,02	0,00
6	10,02	10,02	0,00
7	10,02	10,02	0,00
8	10,01	10,02	- 0,01
9	10,02	10,02	0,00
10	10,02	10,02	0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,0104$$

$$2 \sigma = 0,0208$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

II. 7. VALORACION DE LA CLORAMINA T

Hemos dicho en la página 29 de esta Memoria, que no es posible valorar hipohalogenitos en medio alcalino con disoluciones de Sn (II) en polialcoholes, porque el elevado potencial redox de los mismos en el citado medio hace que el oxidante actúe también sobre el disolvente, pero que tal hecho no ocurre con la cloramina T, que tiene determinadas analogías en comportamiento químico con los citados hipohalogenitos, ya que dicha cloramina tiene, en medio alcalino, un potencial redox inferior al de aquellos.

Efectivamente, ensayos previos de orientación, demostraron que era posible la valoración de las disoluciones de cloramina T con las de Sn (II) disuelto en glicerol y en mezclas de glicerol-etilenglicol, ya que, seguido potenciométricamente el curso de la posible valoración, se encontraron saltos de potencial definidos y valores que, en principio, parecían reproductibles.

Creemos que el conseguir la valoración de la citada cloramina en medio alcalino con Sn (II) es interesante, no sólo por la vez primera que se consigue esta valoración en medio alcalino, sino, porque la cloramina T es un producto barato y estable que sustituye con eficacia a otros oxidantes análogos, más caros e inestables, y porque se presta a gran número de valoraciones directas e indirectas.

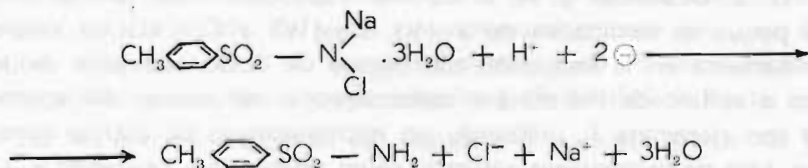
La cloramina T es la sal sódica de la n-cloro-p-toluolsulfonamida y fue propuesta como agente oxidante volumétrico por vez primera por A. Noll (24) en 1924, como un sustituto barato del yodo en las determinaciones de As (III) y Sb (III).

En 1936, y en esta Facultad de Ciencias de Oviedo, C. del Fresno y A. Aguado (25), emplean la cloramina T (clorina, o cloramina Heyden de entonces), para una valoración bromotenciométrica del TI (1) en medio ácido.

Un estudio más completo de su acción oxidante fue realizado posteriormente por E. Bishop y V. J. Jennings en 1958 y siguientes a lo largo de varios trabajos (26).

En disolución acuosa, la cloramina T actúa como si fuera un hipoclorito, poseyendo la ventaja sobre los hipocloritos alcalinos de ser más estable que ellos.

La ecuación química que representa el proceso de reducción de la cloramina T es el siguiente:



Esquemáticamente, el proceso esencial no es más que una reducción del Cl^+ a Cl^- ; es decir:



Las disoluciones acuosas de cloramina T se han utilizado en medios ácidos, además de en las valoraciones de As (III) y Sb (III), ya citados, para la determinación de Sn (II), NO_2^- , SCN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Fe (II), Hg (I), hidracina y sus derivados orgánicos en valoraciones directas.

Indirectamente, también se han propuesto métodos para determinar peróxido de hidrógeno, dióxido de plomo, dióxido de selenio, formiatos, metaperyodatos, permanganatos y dicromatos.

Todas estas sustancias se tratan por un exceso conocido de un reductor adecuado, y el exceso de reductor es valorado por retroceso con cloramina T.

Se ha propuesto como reductor muy adecuado para estas valoraciones el sulfato etilendiamin ferroso (27).

Los cationes Zn (II), Mg (II), Fe (III), Al (III), V (V) y Ti (IV) se pueden determinar precipitándoles con oxina en disolución acética, disolviendo el precipitado en $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + etanol, añadiendo exceso de cloramina T y valorando por retroceso con IK y $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (28).

L. Erdey y G. Svehla (29) valoran la cloramina T en disolución débilmente ácida con ácido ascórbico, acelerando la reacción por la adición de yoduro potásico.

R. Jensen, S. Garrin y F. Tayeau (30), modifican el método clásico de valoración de la cloramina T con IK y $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, que da resultados irregulares en presencia de formaldehído, adicionando ácido acético antes que el IK.

P. K. Norkus (31) sugiere un método para la determinación simultánea de hipocloritos y cloramina T, que es apropiado para la valoración de pequeñas cantidades de hipoclorito sódico en presencia de grandes de cloramina T o al revés. Primero se valora el hipoclorito en medio de CO_3HNa potenciométricamente en arsenito sódico y luego, en el mismo medio, se determina la cloramina con IK, valorando el yodo libre bien potenciométricamente o bien con almidón como indicador.

G. S. Deshmukt y M. C. Eshwar (32) determinan amperométricamente pequeñas cantidades de V (V), Ce (IV) y Cr (VI). La valoración se fundamenta en la reducción con exceso de ácido ascórbico, óxido arsenioso o sulfato de hidracina y determinación del exceso del agente reductor con cloramina T, utilizando un microelectrodo de platino como indicador, otro de calomelanos saturado como referencia y operando a + 300 mV a un pH regulado de 4,3 a 4,9. Utilizan el cloruro de yodo como catalizador en la oxidación del exceso de óxido arsenioso o de sulfato de hidracina.

G. Aravamudan y V. R. Satyanarayana (33) elaboran un interesante método que permite determinar tiourea, en presencia de urea y de catión amonio, mediante la cloramina T. Operan a un pH de 10 adicionando un exceso de cloramina y valorando el exceso de oxidante yodométricamente en medio clorhídrico diluido.

J. Fecko (34) determina fenilbutazona con cloramina T en medio clorhídrico utilizando el carmín de índigo como indicador de punto final.

T. J. Jacob y C. G. Nair (35) encuentran que la tioacetamida se oxida por la cloramina T en caliente y en medio alcalino, convirtiéndose cuantitativamente el azufre de la molécula en sulfato, sugiriendo un método de valoración de la tioacetamida basado en esta oxidación.

No se ha encontrado antecedente alguno que haga referencia al empleo del Sn (II), en medio alcalino, para la valoración de la cloramina T, o a la inversa, por lo que se procede a su estudio experimental una vez comprobado que, en disoluciones de carbonato sódico, la cloramina T no actúa sobre el glicerol o sobre mezclas de glicerol-etilenglicol.

Preparación y valoración de cloramina T 0,1N.

Como el equivalente de la cloramina E, según la ecuación anteriormente escrita, es la mitad de su peso molecular ($281,703/2=140,8515$), para preparar una disolución 0,1N se pesan 14,085 gr. del producto (marca Doesder) y se disuelven en agua destilada, completando el volumen a un litro.

Se valora con arsenito sódico, yoduro potásico y almidón como indicador y se comprueba su factor con IK, en medio ácido, valorando el yodo liberado con tiosulfato sódico, según los procedimientos consignados en Vogel (36).

Se encuentra un promedio de factor = 0,913.

Valoración con Sn (II).

A volúmenes distintos de disolución de cloramina T 0,1N de $f=0,913$, se añaden 50 ml de solución saturada de carbonato sódico más un poco del producto sólido. Se sigue potenciométricamente el curso de la valoración, empleando E. S. C. como referencia y de Pt como indicador, mediante agitación magnética y sin necesidad de atmósfera inerte.

Con las primeras adiciones del reductor, el potencial desciende bruscamente con tendencia a recuperar los valores iniciales, pero en las proximidades de la equivalencia, el potencial se estabiliza y se aprecian saltos buenos del mismo, que son reproducibles.

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas XXXI XXXII y XXXIII y la figura 8 representa la gráfica correspondiente a las variaciones del potencial en función del cloruro estannoso añadido.

Se ha intentado encontrar un indicador químico de punto final, ensayando diversos colorantes que teníamos a disposición, así como el complejo amoníacal de la plata, que tan buenos resultados da en la valoración

del ferricianuro, y el telurito potásico, sin haber hallado en ningún caso, buenos resultados, por lo que, esta valoración sólo puede efectuarse por vía potenciométrica.

En las tablas XXXIV y XXXV se consignan los valores encontrados en un conjunto de 10 determinaciones y los cálculos para hallar la precisión del método.

En ningún caso es rechazable el resultado, por lo que el método tiene buena precisión.

TABLA XXXI

Soluciones:

1. Cloramina T 0,1N de $f = 0,913$.
2. Cl_2Sn en glicerol de $f = 0,932$.
3. CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado).

ml de cloramina T 0,1N corregidos puestos	ml de Cl_2Sn 0,0932N gastados	ml de cloramina T encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,56	4,9	4,57	0,01	0,002	+ 0,2
9,13	9,81	9,14	0,01	0,001	+ 0,1
13,69	14,7	13,7	0,01	0,0007	+ 0,007
18,26	19,40	18,08	0,18	0,009	- 0,9
22,82	24,50	22,83	0,01	0,0004	+ 0,04

TABLA XXXII

Soluciones:

1. Cloramina T 0,1N de $f = 0,913$.
2. Cl_2Sn (en etilenglicol-glicerol) 0,1N de $f = 0,8264$.
3. CO_3Na_2 (disolución saturada del producto cristalizado)

ml de cloramina T 0,1000N corregidos puestos	ml de Cl_2Sn 0,08264N gastados	ml de cloramina T encontrados	error absoluto	error relativo	Diferencia %
4,56	5,6	4,54	0,02	0,004	- 0,4
9,13	11,10	9,17	0,04	0,004	+ 0,4
13,69	16,40	13,56	0,13	0,009	- 0,9
18,26	22,0	18,18	0,08	0,004	- 0,4
22,82	27,70	22,89	0,07	0,0030	+ 0,30

TABLA XXXIII

Se valoran 10 ml. de CLORAMINA-T equivalentes a 9,13 ml. 0,1000N

VARIACIONES DE POTENCIAL

Ml de Cl ₂ Sn añadidos	Potencial en mV contra E.S.C.	$\Delta E/\Delta V$
0,0	+ 75	
1,0	+ 65	10
2,00	+ 55	10
3,0	+ 45	10
4,0	+ 35	10
5,0	+ 25	10
6,0	+ 15	10
7,0	+ 5	10
8,0	— 5	10
9,0	— 15	10
10,0	— 25	10
10,5	— 40	30
10,6	— 50	100
10,7	— 60	100
10,8	— 70	100
10,85	— 80	200
10,90	— 90	200
10,95	— 100	200
11,00	— 110	200
11,05	— 120	200
11,10	— 270	3.000 → Máx.
11,20	— 300	300
11,30	— 330	300
11,40	— 360	300
11,50	— 370	100

Ml. de Cloramina-T puestos	9,13
Ml. de Cloramina-T encontrados	9,17
Diferencia %	+0,4

TABLA XXXIV

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de cloramina T 0,1N de $f = 0,913$, con Cl_2Sn disuelto en glicerol 0,1N de $f = 0,932$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de cloramina T 0,0913 N	Ml de cloramina T encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,14		0,00
2	9,14		0,00
3	9,14		0,00
4	9,16		+ 0,02
5	9,12	9,14	0,02
6	9,12		- 0,02
7	9,13		- 0,01
8	9,16		+ 0,02
9	9,15		+ 0,01
10	9,14		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,014$$

$$2 \sigma = 0,028$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

TABLA XXXV

Valores encontrados en la determinación de 10 ml. de cloramina T 0,1N $f = 0,913$, con Cl_2Sn 0,1N en etilenglicol-glicerol de $f = 0,8264$ en medio alcalino de carbonato sódico.

Muestras de 10 ml de cloramina T 0,0913 N	ml de cloramina T encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,16		— 0,01
2	9,17		0,00
3	9,17		0,00
4	9,16		— 0,01
5	9,18	9,17	+ 0,01
6	9,17		0,00
7	9,18		+ 0,01
8	9,17		0,00
9	9,17		0,00
10	9,17		0,00

$$\text{Desviación standard } \sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

$$\sigma = 0,007$$

$$2 \sigma = 0,014$$

No se rechaza ningún resultado, ya que el valor de cada desviación es menor que 2σ

II. 8. VALORACIONES POR RETROCESO

El hecho de que, tanto el ión ferricianuro como la cloramina T, pueden ser fácilmente valorados por el procedimiento nuestro con disoluciones alcohólicas de Sn (II), sugiere una gran cantidad de métodos de análisis indirectos en que ambos oxidantes pueden utilizarse como tales en medio alcalino, empleando un exceso del mismo para forzar la reacción y valorando el exceso de oxidante, en el propio medio alcalino, con nuestras disoluciones de Sn (II).

Las posibilidades son tan numerosas que, al escapar de los límites de esta Memoria el estudio de todas, se ha escogido para tal estudio un ejemplo representativo. Y así hemos procedido a ensayar la posibilidad de valoración de arsenitos en medio alcalino de CO_3Na_2 , adicionando un exceso de ferricianuro y determinando luego este exceso con la disolución glicerol-etilenglicol de Sn (II).

El hecho de haber escogido, entre numerosas posibilidades, precisamente la reseñada, se justifica por el hecho de ser ambas sustancias (ferricianuro potásico y óxido arsenioso) tipo primario, lo que, sin duda, da una mayor seguridad a los resultados obtenidos.

Ya se ha indicado reiteradamente que S. Arribas y colaboradores (4), (5) valoran en presencia de carbonato sódico el ferricianuro potásico con Sn (II) disuelto en glicerol, utilizando el complejo amoniacal de la plata como indicador de punto final.

En cuanto a la oxidación del As (III) en medio alcalino mediante el ferricianuro potásico con fines analíticos, fue propuesta por vez primera por Palmer (37). Utiliza un medio fuertemente alcalino de NaOH y emplea unas cinco veces la cantidad teórica necesaria de ferricianuro potásico; después de la oxidación, hace la solución amoniacal, precipita el arseniato con mixtura magnésiana y valora el ferrocianuro por permanganimetría, según Haen; es decir, un método demasiado complicado, y, sin duda, poco exacto.

C. del Fresno y L. Valdés (38) simplifican el procedimiento utilizando un medio muy alcalino (25% en NaOH) y operando a 70° C. En estas condiciones, valoran directamente arsenitos con ferricianuro potásico standard. El punto final lo determinan potenciométricamente.

H. Willard y G. Manalo (39) tratan el As (III) con exceso de ferricianuro en medio de NaOH 3M; calientan a 90° C y, después de frío, valoran el exceso de oxidante con sulfato de vanadilo, en atmósfera inerte. Emplean diversos derivados de la difenilamina como indicadores de punto final.

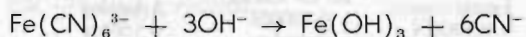
S. Arribas (40) oxida el As (III) con ferricianuro en caliente y en medio fuertemente alcalino de KOH, y el exceso de ferricianuro lo valora potenciométricamente con perclorato mercurioso.

Suseela Ba Sant (41) estudia el efecto catalítico del ácido ósmico en la oxidación del As (III) por el ferricianuro en medio alcalino fuerte, y que Mitsuo Kiboku (42) determina indirectamente el As (III) precipítandole como sulfuro, disolviendo en carbonato sódico el sulfuro precipitado y valorando el anión sulfuroso con ferricianuro y nitro-prusiato sódico como indicador.

Los iones ferricianuro y arsenito reaccionan en medio básico según la ecuación:



De la anterior ecuación se infiere que un aumento de la alcalinidad favorece la oxidación, también la temperatura ejerce una acción favorable sobre la misma. Sin embargo, no es recomendable ni un exceso fuerte de álcali ni una temperatura elevada, ya que ambas circunstancias pueden descomponer el propio ferricianuro, según:



A su vez, el ión cianuro formado es oxidado en medios alcalinos por el ferricianuro no alterado, lo que daría lugar a errores notables.

Efectuando esta oxidación en medio alcalino no muy fuerte, como es el proporcionado por el carbonato sódico, y calentando a una temperatura que no llegue a la ebullición, se evitan estas reacciones secundarias y se obtienen buenos resultados, conforme se observa en las tablas que más adelante consignan los resultados obtenidos.

Preparación de la disolución de arsenito 0,1N

Se ha partido del As_2O_3 Merck, purísimo, para análisis, pesando 4,9455 gr. del producto seco y disolviéndolo siguiendo las prescripciones que consigna Bermejo (43).

Procedimiento operatorio para la oxidación con ferricianuro y valoración con Sn (II).

En distintos matraces erlen-meyers se disponen volúmenes variables de la disolución de arsenito, se añade un exceso suficiente de disolución 0,1N de ferricianuro potásico tipo, 25 ml. de solución saturada de carbonato sódico. Se calienta suavemente, evitando la ebullición, durante veinte minutos; se enfría y se diluye con agua destilada hasta unos 60 ml. si es necesario; se añade un poco de carbonato sódico sólido y se procede a valorar el exceso de ferricianuro con disolución 0,1N de Cl_2Sn en glicerol, y en glicerol-etilenglicol conforme al procedimiento conocido. El punto final puede reconocerse, bien potenciométricamente o bien utilizando el complejo amoniacal de la plata como indicador.

Los resultados obtenidos utilizando la disolución en glicerol, se consignan en la tabla XXXVI, y en la disolución en glicerol-etilenglicol en la tabla XXXVII.

TABLA XXXVI

Soluciones:

1. Ferricianuro potásico 0,1000N.
2. Cl_2Sn (en glicerol) 0,1N de $f = 0,9320$.
3. Arsenito sódico 0,1000N.

ml de Arsenito 0,1000N puestos	ml de Ferricianuro 0,1000N puestos	ml de Cl_2Sn 0,1000N gastados	ml de Arsenito 0,1000N encontrados	Diferencia %
5,00	10	5,35	5,02	+ 0,4
10,00	20	10,75	9,99	- 0,1
15,00	30	16,1	15	-
20,00	30	10,75	19,99	- 0,05
25,00	40	16,1	25	-

TABLA XXXVII

Soluciones:

1. Ferricianuro potásico 0,1000N.
2. Cl_2Sn (en etilenglicol-glicerol) 0,1N de $f = 0,8264$.
3. Arsenito sódico 0,1000N.

ml de Arsenito 0,1000N puestos	ml de Ferricianuro 0,1000N puestos	ml de Cl_2Sn 0,1000N gastados	ml de Arsenito 0,1000N encontrados	Diferencia %
5,00	10	6,05	5,00	-
10,00	20	12,05	10,04	+ 0,4
15,00	30	18,1	15,04	+ 0,26
20,00	30	12,2	19,92	- 0,4
25,00	40	18,1	25,04	+ 0,16

III. — CONCLUSIONES

1.^a—Continuando la línea de estudio iniciada en tesis doctorales y trabajos precedentes en la Cátedra de Química Analítica de esta Facultad, acerca del empleo del Sn (II) como agente reductimétrico de valoración en medios alcalinos, en la presente Memoria se amplía el campo de aplicación cuantitativa de dicho reactivo, tanto desde el punto de vista de la preparación de disolución del producto en disolventes que estabilicen el reactivo, como de su empleo a valoraciones, no estudiadas hasta el presente, que sean de utilidad práctica.

2.^a—En los citados trabajos precedentes se emplearon disoluciones de cloruro estannoso en glicerina (glicerol) o en mezclas de glicerol y etanol, que poseen la ventaja sobre las habituales clorhídricas de una mayor estabilidad y conservación frente a la luz y al aire, dado el efecto inhibitor del glicerol sobre la oxidación del Sn (II) por el oxígeno atmosférico. Sin embargo, estas disoluciones glicéricas de Sn (II), en ocasiones, poseen el inconveniente de su lento fluir por las buretas y su adherencia a las paredes de las mismas, además de la acusada higroscopicidad del glicerol.

En consecuencia, se ensayaron, como disolventes del cloruro estannoso, otros polialcoholes que, por su semejanza constitucional con el glicerol, podría sospecharse su carácter antioxidante y disolvente del mismo. Se emplearon en estas experiencias el etilenglicol, butilglicol, 1-2 propilenglicol, dietilenglicol y sorbitol.

En cada caso se hizo un estudio comparativo acerca de la facilidad de disolución del cloruro estannoso, fluidez, higroscopicidad, acidez, potencial redox en disoluciones saturadas de carbonato sódico, de las distintas soluciones, poder reductor de las mismas frente al ferricianuro potásico, acción de éste sobre el disolvente y estabilidad con el tiempo de las respectivas disoluciones.

Después de este estudio, y conjugando todas las posibles ventajas e inconvenientes de cada caso, reseñadas en la Memoria, se propone el empleo de disoluciones de cloruro estannoso en mezclas de glicerol y etilenglicol, dando el procedimiento operatorio adecuado para su preparación.

Estas disoluciones son las que se han utilizado en todas las determinaciones de la presente tesis, comparándolas con otras en las que utiliza el glicerol como único disolvente.

3.^a—Como en trabajos anteriores de esta Cátedra quedó perfectamente aclarado que el medio más adecuado para la utilización de estas disoluciones de Sn (II) era el alcalino no muy fuerte proporcionado por disoluciones saturadas de carbonato sódico, porque en ellas no existe dismutación del Sn (II), es casi nula la influencia del oxígeno atmosférico y

los posibles oxidantes a valorar no ejercen acción, o ésta es muy lenta, sobre los grupos alcohólicos del disolvente, a la vista de los cationes y aniones que pueden ser reducidos por el Sn (II) en este medio, se hicieron unas experiencias previas acerca de los iones que, en principio, se prestaban a una determinación cuantitativa y que no hubieran sido estudiados en trabajos precedentes.

Como consecuencia de estos ensayos preliminares, se rechazaron aquellas posibles valoraciones que entrañaban dificultades serias, o que darían lugar a procedimientos poco prácticos y se hizo un estudio completo desde la puesta a punto de la bibliografía, elaboración del procedimiento operatorio y determinación de la precisión del método en aquellas valoraciones que dieron lugar a procedimientos sencillos, conforme se relaciona en las siguientes conclusiones.

4.^ª—Se ha realizado un estudio potenciométrico, utilizando un valorador WTW, tipo pH 390, alemán, empleando electrodos de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia, acerca de la determinación cuantitativa de los distintos complejos del Hg (II) por reducción a mercurio elemental mediante las disoluciones en polialcoholes de Sn (II), encontrando que dichas determinaciones se pueden efectuar, en medios alcalinos de carbonato sódico, con resultados satisfactorios para los complejos que el catión forma con los aniones tiocianato, yoduro, tiosulfato y con el AEDT.

Se encuentra que las valoraciones de los complejos con yoduro y tiosulfato pueden ser efectuadas al aire, mientras que las de los formados con el anión del AEDT y el tiocianato exigen atmósfera inerte de CO₂ para obtener buenos resultados.

En todos los casos se ha seguido potenciométricamente el curso de la valoración, dibujando la gráfica correspondiente y se ha efectuado un estudio de la precisión de los resultados.

Salvo el complejo con el tiocianato, que tiene precedentes de valoración aunque con distinto procedimiento, precisamente en esta Cátedra de Química Analítica, las demás valoraciones se proponen por vez primera.

5.^ª—Igualmente se ha efectuado un estudio, también potenciométrico, sobre la posibilidad de valoración de los complejos estables del catión Ag⁺ que no precipitan el catión en disoluciones de carbonato sódico, encontrando que sólo es posible esta valoración en el complejo amoniacal, no encontrando valores aceptables en los demás complejos ensayados.

Se puso a punto el procedimiento adecuado, se dibujó la gráfica correspondiente a la valoración potenciométrica y se hizo el estudio de la precisión del método.

Como en el caso de los complejos del mercurio, se propone por vez primera esta forma de valoración de la plata.

6.^a—Dado que la cloramina T no actúa sobre los disolventes polialcohólicos empleados en la preparación del reactivo Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico, a diferencia de lo que ocurre con los hipohalogenitos, y teniendo en cuenta el interés de la cloramina T como agente susceptible de muchas aplicaciones volumétricas directas o indirectas, se estudió la valoración de la citada cloramina con nuestras disoluciones de Sn (II) poniendo a punto un método nuevo que permite, con buenos resultados, la valoración en medios alcalinos de disoluciones de cloramina T.

Se hace el estudio potenciométrico de la citada valoración, así como de la precisión del método propuesto.

Se ensayaron diversos indicadores químicos de punto final de esta valoración sin encontrar resultados satisfactorios.

7.^a—El hecho de que tanto el ferricianuro potásico como la cloramina T puedan ser fácilmente valorados con nuestras disoluciones de Sn (II), sugiere una gran variedad de métodos indirectos de análisis en los que es posible valorar agentes reductores en medio alcalino por adición de un exceso de oxidante y determinación del exceso por nuestro método.

A vía de ejemplo, se ha procedido al estudio de la valoración de As (III) por adición de un exceso de ferricianuro al problema disuelto en disolución saturada de carbonato sódico y determinación del exceso con Sn (II) disuelto en glicerol o mezcla de glicerol-etilenglicol, encontrando buenos resultados en las determinaciones efectuadas.

IV. — BIBLIOGRAFIA

- (1) R. MORO: Tesis Doctoral. *Revista de la Facultad de Ciencias*. Universidad de Oviedo. Vol. IV, núm. 2, 5 (1960).
- (2) S. ARRIBAS y R. MORO: *Anales de la Real Soc. Esp. de Fis. y Quim.* Tomo LX (B) núm. 6, 489 (1964).
- (3) R. RINCÓN: Tesis Doctoral. *Revista de la Facultad de Ciencias*. Universidad de Oviedo. Vol. 5, núm. 2, 25 (1964).
- (4) S. ARRIBAS, A. RINCÓN, R. MORO y M. L. ALVAREZ: *Anal. Chim. Acta* 33, 205 (1965).
- (5) S. ARRIBAS, R. RINCÓN, R. MORO y M. L. ALVAREZ: *Real Soc. Esp. Fis. y Quim.* Tomo LXII (B), núm. 1, 1 (1966).
- (6) HARING y WALTON: *J. Phys. Chem.* 37, 133 y 375 (1933).
- (7) O. SLETTEN y C. BACH: *J. Am. Water Works Assoc.* 53, 1031 (1961), *Chem. Abstr* 55, 22321, C (1961).
- (8) V. PYATNISKII y A. KHKLEBUS: *Ukr. Khim. Mhur*, 29 (3) 245-251 (1963) *Anal. Abstr.* 11, 484 (1964).
- (9) G. CHARLOT: "L'Analyse Qualitative et les Reactions en Solutions". 4 edc. Masson. Paris (1957), pág. 249.
- (9) F. BURRIEL y S. BOLLE: *Inf. Quim. Anal.* 3, 77 (1954).
- (10) F. BURRIEL y F. LUCENA: *Inf. Quim. Anal.* 6, 1 (1952).
- (11) S. ARRIBAS: "Marcha Analítica de cationes sin precipitación de sulfuros, con inclusión de cationes poco frecuentes". *Revista de la Facultad de Ciencias*. Universidad de Oviedo. Vol. VI, núm. 2 (1965).
- (12) S. ARRIBAS y colb.: Trabajos en preparación.
- (13) Valores tomados de K. B. YATSIMIRSKY y V. P. VASIL'EV: "Inestability Constants of Complex Compounds". Pergamon-Press (1960).
- (14) C. DEL FRESNO y ALVAREZ PIQUERO: *Rev. Universitaria de Oviedo*. Año VI 29 y 30, 37 (1945).
- (15) F. BURRIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS: *Anal. R. Soc. Esp. Fis. y Quim.* 50 (B), 289 y 303 (1954) y *Anal. Chim. Acta* 10, 30 (1954) y 11, 214 (1954).
- (16) F. LUCENA y I. SANCHEZ: *Talanta* 1, 305 (1958).
- (17) I. M. KOLTHOFF: *Fharm. Wekblad*, 59, 66 (1922).
- (18) F. BERMEJO: "Química Analítica Cuantitativa". 2.ª edc. Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela (1963), pág. 757.
- (19) J. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER: "Volumetric Analysis II", Intersciencia Publisher, N. Y. (1947), pág. 337.
- (20) F. BERMEJO y A. PRIETO: "Aplicaciones Analíticas del AEDT y Similares", Imprenta del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela (1960).
- (21) C. DEL FRESNO y E. MAILOT: *Rev. acad. cienc. de Madrid*, 30, 315 (1933).
- (22) E. C. STATHIS: *Analyt. Chem.*, 20, 271 (1948).
- (23) R. PRIBIL, S. DOLEZAL, V. SIMON: *Chem. Listy.*, 47, 1017 (1953).
- (24) A. NOLL: *Chem. mrg.* 48, 845 (1924); F. BERMEJO, Opus. cit. (21). pág. 750.
- (25) C. DEL FRESNO y A. AGUADO: *Anal. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 34, 818 (1936).

- (26) E. BISHOP y V. J. JENNINGS: *Talanta*, 1, 197 (1958) y números posteriores.
- (27) BALWANT SINGH y SANDUL SINGH: *M. Anal. Chem.*, 162 (5), 325 (1958), *Anal. Abstr.*, 6, 1610 (1959).
- (28) B. SPACU y col.: *Bull. Inst. Politechnic Bueuresti* 18, núm. 3 (1957) y 19, 183 (1957), F. BERMEJO, *Opus. cit.* (21) pág. 750.
- (29) L. ERDEY y G. SVEHLA *Z. Anal. Chem.*, 167, (3) 169 (1959).
- (30) R. JENSEN, S. GARRIN y F. TAYEAU: *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 9:5 (1960), *Anal. Abstr.*, 8, 1219 (1961).
- (31) P. K. NORKUS: *Zhur. Anal. Khim.*, 18, (7), 884 (1963), *Anal. Abstr.*, 11, 3664 (1964).
- (32) G. S. DESHMUKH y M. C. ESHWAR: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, (12), 1599 (1963), *Anal. Abstr.*, 12, 1618 (1965).
- (33) G. ARAVAMUDAN y V. R. SATYANARAYANA RAO: *Talanta*, 11, (1), 55 (1964).
- (34) J. FECKO: *Acta Polon. Pharm.*, 21, (2), 155 (1964), *Anal. Abstr.*, 12, 3502 (1965).
- (35) T. J. JACOB y C. G. NAIR: *Talanta*, 13, 154 (1966).
- (36) ARTHUR I. VOGEL: "*Química Analítica Cuantitativa*", 2.^a edc., parte I, Editorial Kapelus. Buenos Aires (1960), pág. 521.
- (37) H. E. PALMER: *Z. Anorg. Chem.*, 67, 317 (1910).
- (38) C. DEL FRESNO y L. VALDÉS: *Opus. cit.* (45), pág. 595.
- (39) H. H. WILLARD y G. D. MANALO: *Opus. cit.* (52), pág. 167.
- (40) S. ARRIBAS: *Tesis Doctoral*. Publicaciones Fac. Ciencias. Universidad de Oviedo (1953).
- (41) SUSEELA BA SANT: *Z. Anal. Chem.*, 168, (2), 112-115 (1959).
- (42) MITSUO KIBOKU: *Japan analyst*. 10 (1), 19 (1961); *Anal. Abstr.* 2142, (1963).
- (43) F. BERMEJO: *Opus. cit.* (18), pág. 724.

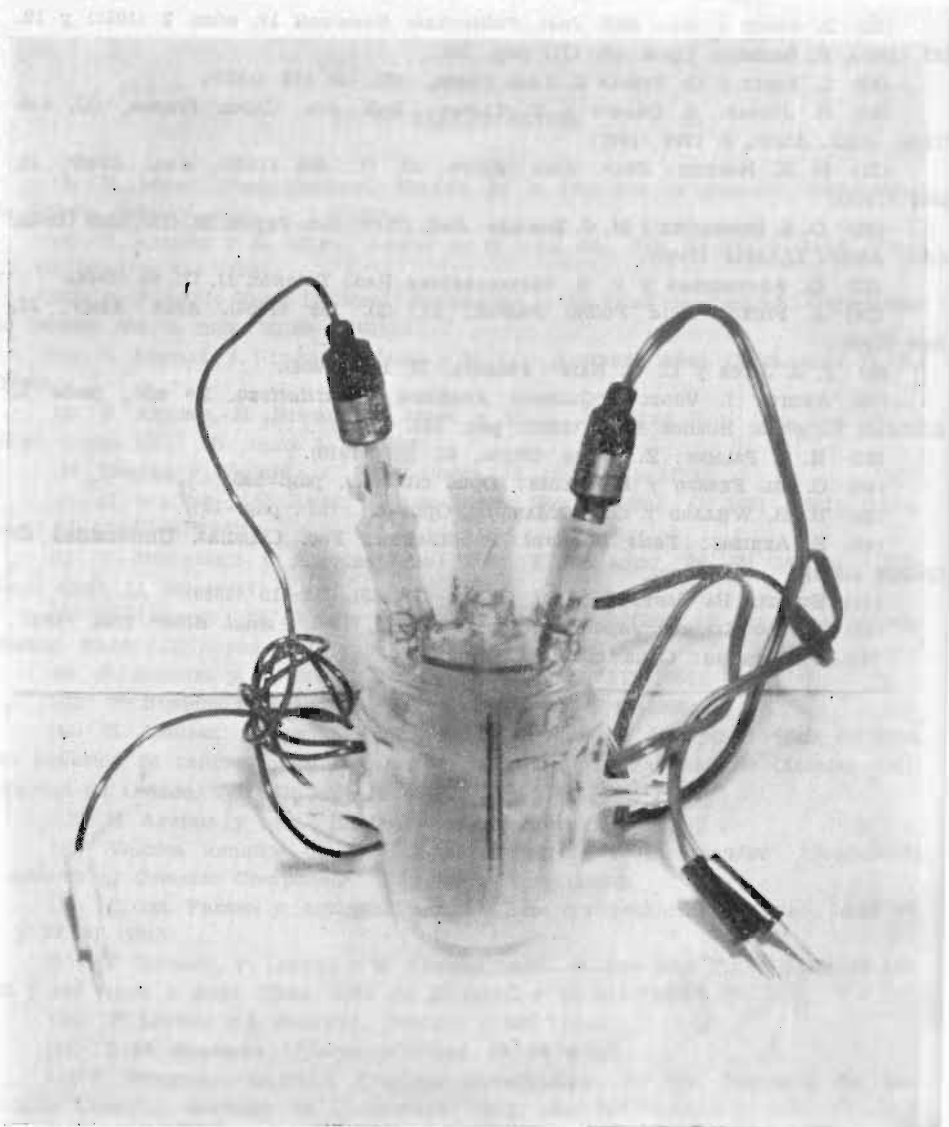


Fig. 1

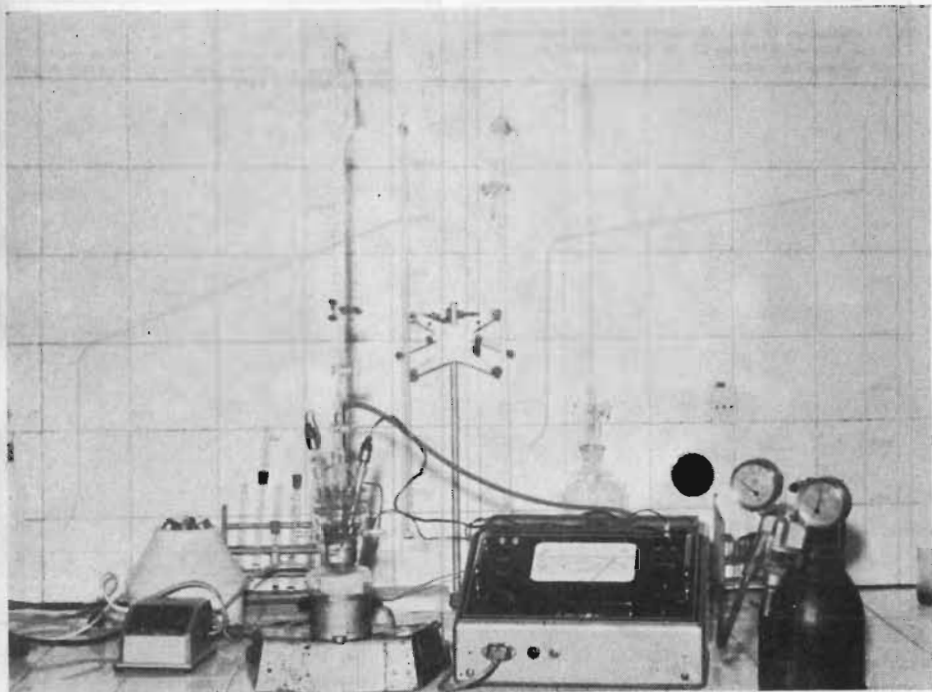


Fig. 2

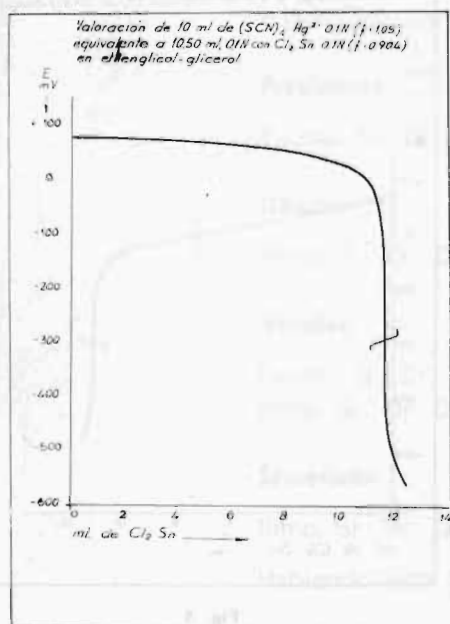


Fig. 3

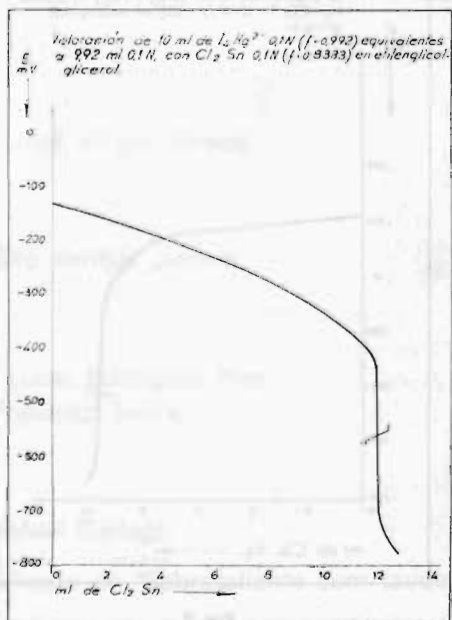


Fig. 4

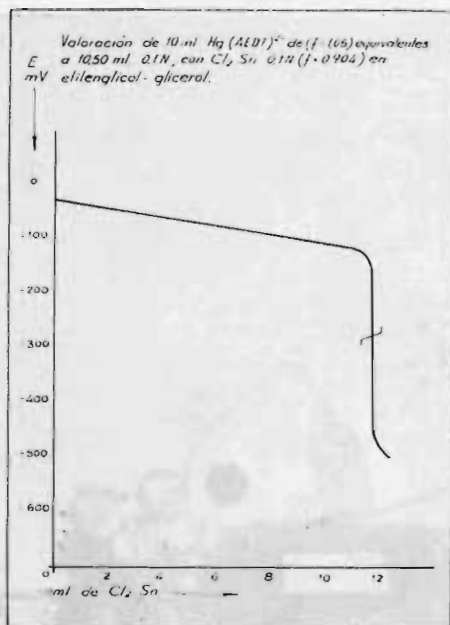


Fig. 5

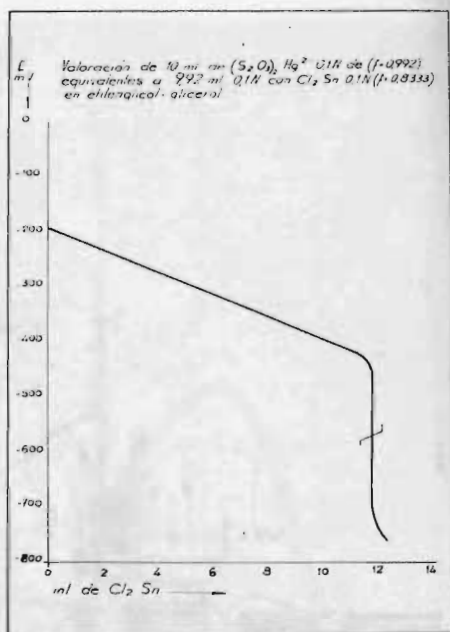


Fig. 6

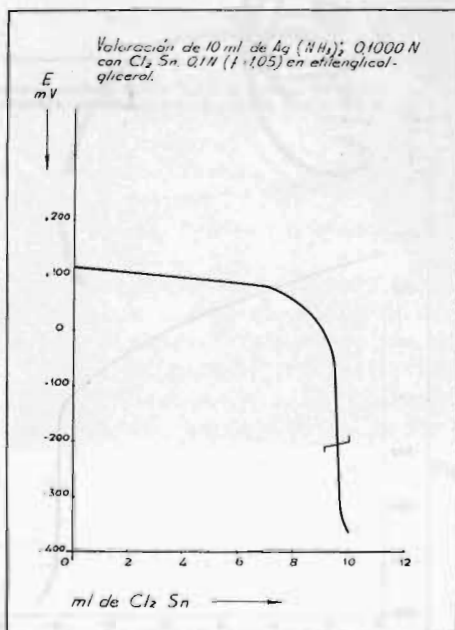


Fig. 7

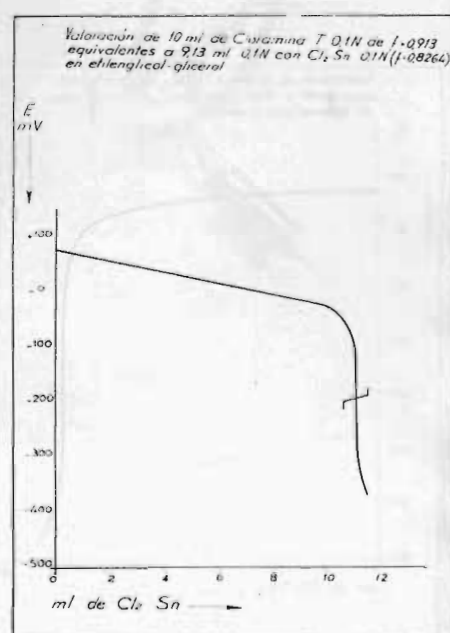


Fig. 8

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. D. Siro Arribas Jimeno, y que fue presentada el día 8 de junio de 1966 ante el Tribunal constituido por:

Presidente:

Excmo. Sr. Dr. D. José Virgili Vinadé.

Director:

Ilmo. Sr. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Vocales:

Excmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Sierra.

Secretario:

Ilmo. Sr. Dr. D. Rafael Gallego.

Habiendo sido calificado de "Sobresaliente cum laude".