

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN V

NÚMERO II

OVIEDO

1 9 6 4



77-111

1958

1958

1958



SUPRESORES DE MAXIMOS POLAROGRAFICOS

POR

J. VIRGILI VINADE Y J. M.^a COSTA TORRES

Laboratorios de Química Física de las Facultades de Ciencias de Barcelona y Oviedo

Las curvas corriente-voltaje obtenidas mediante el uso de un electrodo de gotas de mercurio suelen presentar ciertas anomalías, conocidas como **máximos polarográficos**. Al iniciarse la reducción o la oxidación en tales electrodos, la corriente crece rápidamente hasta alcanzar un valor máximo, para descender, conforme va aumentando el potencial aplicado, hasta el valor de corriente límite de difusión. En la práctica polarográfica estos máximos se eliminan mediante la adición a la disolución de una pequeña cantidad de una substancia tensoactiva, generalmente gelatina.

La interpretación de la naturaleza de estos máximos polarográficos, así como la acción de los supresores, ha sido objeto de numerosos trabajos. En ellos se ha tenido en cuenta esencialmente: **a)** que el incremento de corriente procede del aumento del flujo del despolarizante hacia el electrodo de gotas de mercurio, **b)** que la acción de los supresores de máximos, dada su naturaleza tensoactiva, está relacionada con los fenómenos de adsorción que tienen lugar en la interfase y **c)** que es fundamental el conocimiento del movimiento de la disolución junto al electrodo de gotas. HEYROVSKY (1) e ILKOVIC (2) fueron los primeros en

dar la explicación al fenómeno. Suponen que al formarse la gota de mercurio se produce un campo heterogéneo, debido a la corriente de carga, que favorece el flujo de despolarizante, quedando éste adsorbido sobre el mercurio. La elevada corriente mantiene la heterogeneidad del campo, y por ello el fenómeno persiste hasta que el aumento del potencial aplicado hace que la velocidad de la reacción electroquímica supere a la del flujo, impidiendo la acumulación de sustancia junto al electrodo y, por tanto, la citada heterogeneidad, estabilizándose entonces la difusión, que a partir de este momento es la única responsable de la corriente límite.

Basándose en el movimiento de la disolución en torno al electrodo STACKELBERG (3) y ANTWEILER (4) establecieron una nueva teoría. En efecto, las microfotografías del electrodo obtenidas por ANTWEILER no sólo muestran el movimiento de la capa de difusión, sino también el sentido del desplazamiento, el cual se orienta de la parte superior de la gota a la base en los máximos que aparecen a potenciales positivos respecto al potencial nulo (correspondiente al máximo electrocapilar), **máximos positivos**, y de sentido opuesto en los máximos negativos.

Según HANS y STACKELBERG (5), la densidad de corriente no es la misma en todos los puntos de la gota de mercurio, pues al actuar de pantalla la base del capilar, la parte superior de aquella, queda bloqueada, ocasionando un gradiente de potencial y, en consecuencia, una falta de uniformidad en el valor de la tensión superficial en la superficie de la gota. Así se explica la existencia de un movimiento de la disolución desde las zonas de mínima tensión a las de máxima, lo que permite interpretar la diferenciación entre máximos **positivos** y máximos **negativos**, puesto que el flujo afecta a la carga de la doble capa aumentando la densidad de carga en la zona hacia la cual se orienta dicho flujo. A potenciales suficientemente negativos se anula la concentración de sustancias junto al electrodo, desapareciendo el flujo en la interfase; en consecuencia, el espesor de la capa de difusión y la magnitud de la corriente son normales, y la corriente corresponde a la normal de difusión.

La acción supresora se atribuye a la formación de una capa

de substancia tensoactiva que bloquea la interfase, impidiendo diferencias de tensión superficial, dando lugar, así, a un flujo regular.

Aunque según se ha indicado anteriormente, el supresor de máximos de uso más general, es la gelatina, en muchos casos debe recurrirse a otros tipos de supresor, bien por obtenerse mejores resultados, bien por no ser aconsejable el uso de la gelatina. Este segundo caso se nos planteó en el curso de unos trabajos sobre la cinética de la hidrólisis del cloruro del cromo (III) como consecuencia del hecho bien conocido de que las sales crómicas y en particular los complejos básicos son capaces de precipitar la gelatina (6). Se realizó entonces un estudio experimental acerca del uso de diversos supresores, obteniéndose buenos resultados, por lo que ha parecido oportuno comprobar su empleo en otros casos, entre los que se ha elegido el de las sales de níquel por estar bien estudiadas desde el punto de vista polarográfico. En el presente trabajo se da pues cuenta de los resultados obtenidos y se precisan las condiciones de empleo de algunos de los supresores de máximos, que han sido ensayados.

En lo que se refiere al ion crómico, su comportamiento polarográfico fue estudiado principalmente por DEMASSIEUX y HEYROVSKY, KORSHUNOV y SCHEMIKOVA, LINGANE, PECSOK y HAMM y SHULL (7). De las investigaciones de estos autores se desprende que en la reducción de las sales crómicas en el electrodo de gotas de mercurio y con cloruro potásico como electrólito de fondo, aparecen dos ondas, cuyos potenciales de semi-onda son, respectivamente, $-0,91$ y -1.47 volt., medidos frente a un electrodo de calomelanos saturado, y que corresponden a los pasos del estado crómico al cromoso y del estado cromoso a cromo metálico.

El valor de los potenciales de semi-onda indicados anteriormente son los que se aceptan en la bibliografía (8), especialmente con fines analíticos. Sin embargo, HAMM y SCHULL (7 d) encontraron que para el cloruro crómico el primer potencial de semi-onda es inicialmente de $-0,85$ Volts., atribuyendo esta discrepancia respecto al señalado por LINGANE y PECSOK (7 c) al hecho de que estos autores usan la gelatina en cantidades comprendidas entre el 0,005 y el 0,01 por 100, mientras ellos reducen

la cantidad a 0,001 por 100. El potencial de esta onda aumenta con el tiempo hasta alcanzar el valor de $-0,89$ volts. Además señalan la presencia de otra onda a $-0,61$ volts., que únicamente se presenta en disoluciones recientemente preparadas y desaparece en el transcurso del tiempo. Una interpretación adecuada a estos resultados experimentales, hemos intentado darla en el trabajo citado (6).

En cuanto al ion níquel, su potencial de semi-onda es -1.1 volts. medido frente al electrodo de calomelanos saturado, supuesto que no forme complejo con el electrolito de fondo (9), en cuyo caso el potencial de semi-onda se desplaza hacia valores más positivos. Salvo este caso, no hay discrepancias ni se han señalado anomalías en el valor señalado.

En todos los trabajos citados anteriormente, se empleó la gelatina como supresor de máximos, por lo que nos pareció oportuno dadas las razones apuntadas, ensayar algunos otros, de los cuales se seleccionan para el presente trabajo los que dieron mejores resultados. Así pues, además de la misma gelatina, se han utilizado: **metilcelulosa** (Tylosa SL 400), alcohol polivinílico (Mowiol 7088) y polivinilpirrolidona (Kollidon).

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumental.—Los polarogramas se han obtenido con un polarógrafo **Radiometer**, modelo PO3, utilizándose una célula tubular con una pequeña porción de su pared substituída por un disco de porcelana porosa; la célula va sumergida en el electrodo de calomelanos. Para la desaireación de la disolución se ha utilizado una corriente de nitrógeno purificado previamente por el procedimiento de MEITES y MEITES (10). El termostato empleado permite mantener la temperatura constante dentro de un intervalo de $0,05^{\circ}\text{C}$.

Reactivos.—Se emplearon cloruro crómico verde, **Mallinckrodt**, reactivo para análisis, que comprobado analíticamente

responde a la fórmula $\text{Cl}_3 \text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y sulfato de níquel, **Probus**, purificado por recristalización. El cloruro potásico es **Probus**, reactivo para análisis. El mercurio utilizado para el electrodo de gotas se sometió a un lavado con ácido nítrico al 8 por 100 y posteriormente se destiló, dos veces, utilizándose el dispositivo descrito por TREADWELL y HALL (11). Todos los productos se comprobaron polarográficamente.

Las determinaciones del contenido en cromo de las sales crómicas se han llevado a cabo por oxidación de las mismas con ácido perclórico del 70 por 100 según procedimiento descrito por UDY (12).

Preparación de las disoluciones.—Las disoluciones de la sal crómica se han preparado poniendo la sal, previamente pesada, en un matraz aforado, al que se añade la disolución del electrólito de fondo, el supresor de máximos y agua hasta el enrase. Para las de sulfato de níquel se toma la cantidad necesaria de una disolución de SO_4Ni 0.1M, previamente preparada, añadiendo luego el electrólito de fondo, el supresor de máximos y agua hasta el enrase. Tanto el agua como las disoluciones se han llevado previamente a la temperatura de trabajo. Como electrólito de fondo se emplea cloruro potásico 0,1 molar.

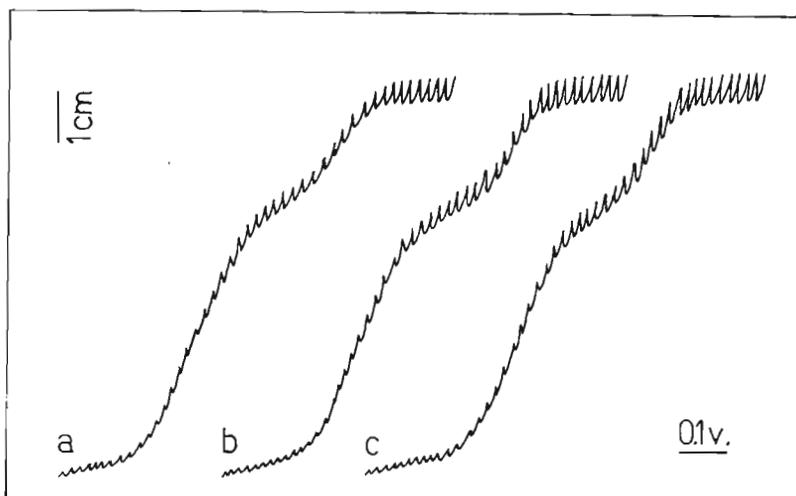


Figura 1

Resultados.—Se han preparado varias series de disoluciones 0,005M en Cl_3Cr y 0.005M en SO_4Ni , respectivamente y 0.1 molar en cloruro potásico en todos los casos. En cada serie se ha usado un supresor distinto que en el caso del $\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se ha añadido a concentraciones de: a) 0,01 por 100, b) 0.005 por 100, y c) 0.001 por 100.

En la figura 1 se muestran los polarogramas de las disoluciones de cloruro crómico, obtenidos a los pocos minutos de preparadas las disoluciones, empleando gelatina como supresor en las proporciones señaladas.

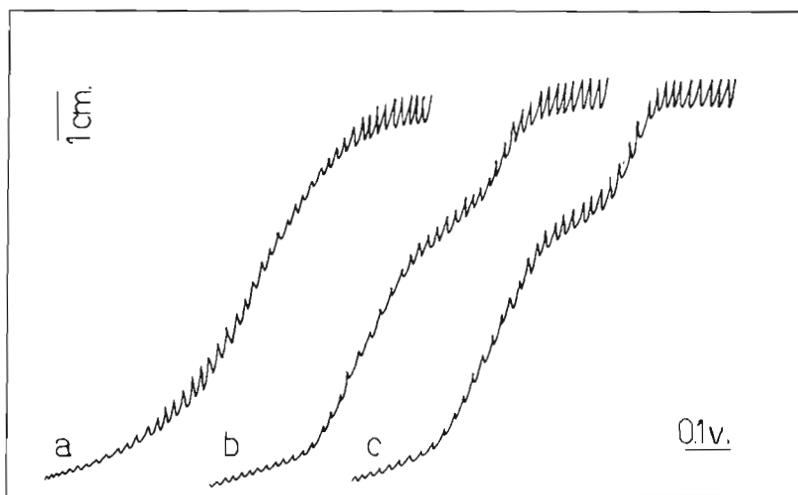


Figura 2

En la figura 2 se reproducen los polarogramas correspondientes a la tercera serie (polivinilpirrolidona), tomados también a los pocos minutos de preparadas las disoluciones. Puede observarse su analogía con la serie anterior. Resultados semejantes se obtienen con los demás supresores.

Si se repiten las determinaciones después de transcurridas 24 horas, las diferencias son ya muy significativas. En efecto, centrandó el estudio comparativo en la onda que aparece alrededor de $-0,90$ volt., pues la de $-0,61$ desaparece a las pocas horas de preparada la disolución, se observa que en las series preparadas con metilcelulosa, polivinilpirrolidona y alcohol polivinílico, no

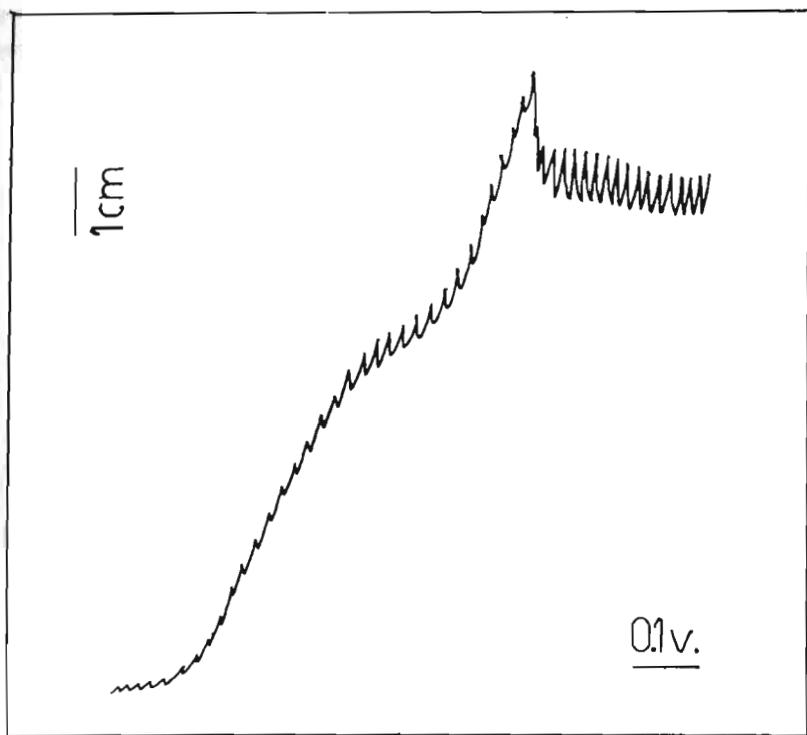


Figura 3

hay variaciones apreciables y no aparece máximo alguno. En cambio, la figura 3 nos representa el polarograma de la disolución c) de la figura 1 a las 24 horas de preparada. La evidencia de que la gelatina no ejerce ya acción supresora alguna, se comprueba al comparar el polarograma de dicha figura 3 con el representado en la figura 4, perteneciente a una disolución de cloruro crómico de igual concentración a la que no se ha añadido supresor alguno.

Todos los polarogramas se han registrado con una sensibilidad de 5×100 y el comienzo del polarogram está a -0.3 volts.

Como consecuencia de los múltiples ensayos realizados con las disoluciones de cloruro crómico, se deduce que operando con gelatina, los máximos prácticamente no aparecen durante las 6-8 primeras horas, pero luego, y en particular en las más diluidas, se encuentran en forma claramente visible. Para los demás supre-

sores, salvo el alcohol polivinílico y la polivinilpirrolidona a concentraciones superiores a 0.005 por 100, que presentan algunas irregularidades, no hay diferencias apreciables en los resultados experimentales obtenidos.

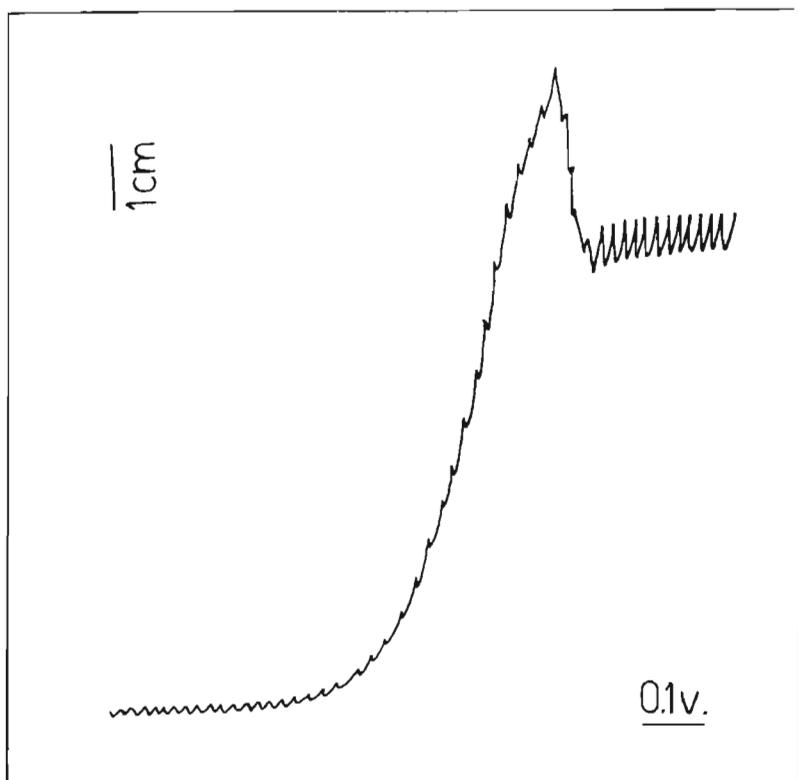


Figura 4

En el caso de disoluciones de sal de níquel se observa que la cantidad de supresor necesario para eliminar el máximo polarográfico depende del tipo utilizado, aunque siempre en proporción no superior al 0.005 por 100. La gelatina se puede emplear desde concentraciones del 0.001 por 100, el alcohol polivinílico suprime el máximo cuando se encuentra a una concentración del 0,002 por 100, la polivinilpirrolidona lo hace a 0.003 por 100 y la metilcelulosa precisa estar presente en un 0.005 por 100. Las figu-

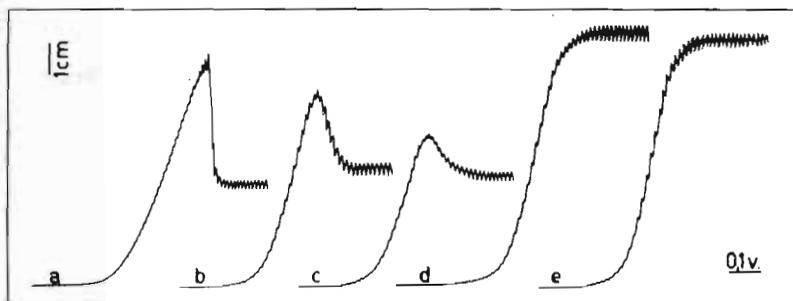


Figura 5

ras 5, 6, 7 y 8 permiten comprobar estas conclusiones. En todas ellas se representan en a) la disolución de sulfato de níquel sin adición de supresor y sensibilidad $1,5 \times 1.000$. En la figura 5, empleando gelatina las proporciones son: b) 0,0005 por 100, c) 0,001 por 100, d) 0,0015 por 100 y e) 0,002 por 100 con sensibilidades $1,5 \times 1000$ para b) y c) y 7×100 para d) y e).

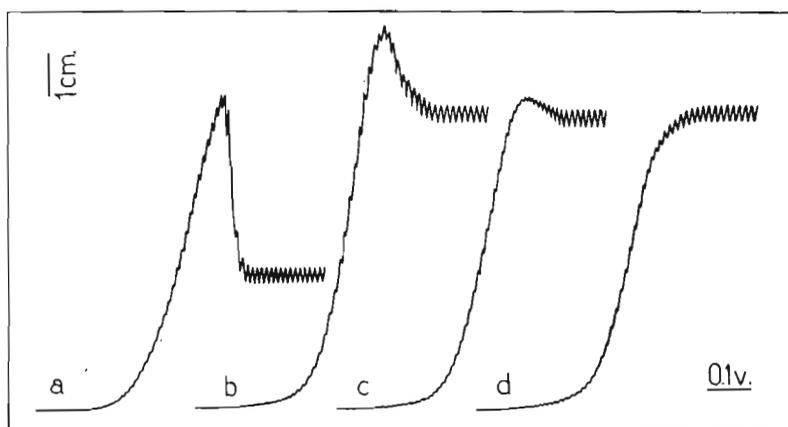


Figura 6

La figura 6 reproduce los resultados obtenidos con alcohol polivinílico en la proporción de : b) 0,0005 por 100, c) 0,001 por 100 y d) 0,002 por 100 y sensibilidad del 7×100 . La figura 7 se ha obtenido usando polivinilpirrolidona a las concentraciones de: b) 0,001 por 100, c) 0,003 por 100 y d) 0,005 por 100 con sensibilidades de $1,5 \times 100$ para b) y 7×100 para c) y d).

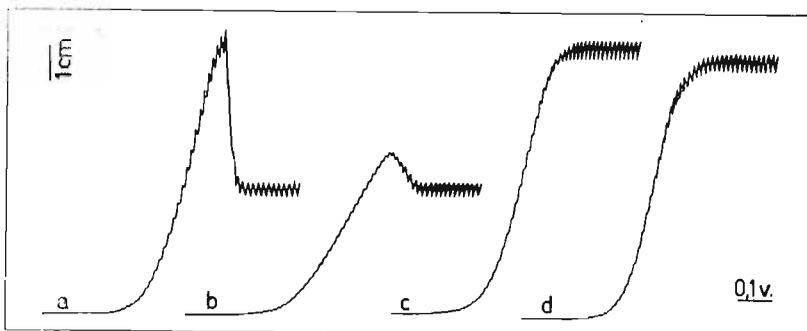


Figura 7

Finalmente en los polarogramas de la figura 8 se ha empleado metilcelulosa en las proporciones siguientes: b) 0,0005 por 100, c) 0,003 por 100 y d) 0,005 por 100. Las sensibilidades son 1×1000 para b) y 7×100 para c) y d).

En resumen, se llega a la conclusión de que para las sales crómicas, si bien puede emplearse la gelatina cuando la duración de las medidas es de unas pocas horas, es preferible el uso de los otros supresores estudiados, usándolos a concentraciones infe-

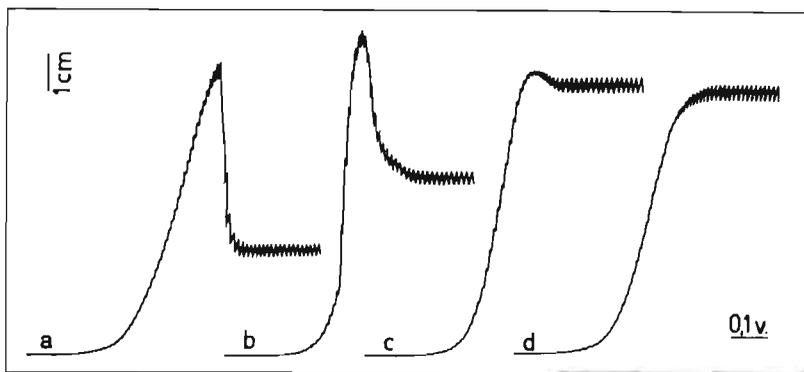


Figura 8

riores al 0,005 por 100. Cuando se trata de iones inertes frente a la gelatina, como es el caso estudiado del níquel, es también aconsejable el empleo de la metilcelulosa, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona a concentraciones del orden del 0,005 por 100 pues presentan la ventaja de dar disoluciones estables, evitando así el trabajo de reponerlas con la frecuencia exigida por las de gelatina.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. HEYROVSKY.—*Polarographic*, pp 174-84, Viena, Springer-Verlag, 1941.
- (2) D. ILKOVIC.—*Coll. Czech. Commun*, 8, 13, (1936).
- (3) M. V. STACKELBERG Y COL.—*Z. Elektrochem.* 44, 663 (1938) y 45, 446-91 (1939).
- (4) H. J. ANTWEILER.—*Z. Elektrochem.* 44, 719-831-888 (1938).
- (5) W. HANS Y M. V. STACKELBERG.—*Z. Elektrochem.* 55, 43 (1951).
- (6) J. VIRGILI VINADE Y J. M.^a COSTA TORRES.—*Anales, Fis y Quim.* 57 (B), 479 (1961), 57 (B), 489 (1961) y 58 (B), 89 (1962).
- (7) a) N. DEMASSIEUX Y J. HEYROVSKY.—*J. Chim, Phys.*, 26, 219 (1929).
b) I. KORSHUNOV Y M. SCHEMIKOVA.—*Zhur. Anal. Chim.* 5, 4 (1949).
c) J. LINGANE Y R. PECSOK.—*J. Am. Chem. Soc.* 71, 425 (1949).
d) R. HAMM Y C. SHULL.—*J. Am. Chem. Soc.* 73, 1240 (1951).
- (8) I. KOLTHOFF Y J. LINGANE.—*Polarography*. Vol. II. Interscience Publ. New York. (1953), G. W. C. MILNER, The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, Longmans, Green and Co., London (1957), L. MEITES, Polarographic Techniques, Interscience Publ. New York (1955).
- (9) M. PAULICK.—*Coll. Czech. Commun*, 3, 223 (1931).
- (10) L. MEITES Y M. MEITES.—*Anal. Chem.* 20, 984 (1948).
- (11) F. TREADWELL Y W. HALL.—*Química analítica*, Vo. II, Análisis cuantitativo, Marin, Barcelona (1949).
- (12) M. UDY.—*Chromium*, Vol. I. (The Physical and Chemical Properties of Compounds of Chromium). Reinhold Publ. Co. New York (1956).

CARTA ESPECTROGRAFICA DEL COBRE PARA LA IDENTIFICACION CUALITATIVA DE CUARENTA ELEMENTOS

POR

A. ESPURZ SANCHEZ, F. RUIZ G.^a RAMOS Y C. GARCIA BAO

Laboratorio de Espectrografía de la Cátedra de Física Teórica y Experimental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

RESUMEN

A partir de un espectrograma del cobre ha sido hecha una carta espectrográfica del mismo, desdoblada en doce ampliaciones de unos diez aumentos aproximadamente, para ser adaptadas al microfotómetro no registrador L 451 Hilger & Watts. Sobre la carta se señalaron las líneas sensitivas de cuarenta elementos para análisis cualitativo, así como también, algunas líneas de comparación utilizadas en análisis cuantitativo.

Esta carta espectrográfica lleva incorporada una escala auxiliar de longitudes de onda que favorece considerablemente la localización de las líneas por su longitud de onda.

El objeto de la carta es facilitar el análisis cualitativo de los elementos señalados en la misma, y ayudar a la localización de líneas en el microfotómetro cuando son empleadas en el análisis cuantitativo. El análisis cualitativo, queda así reducido a la proyección del espectro de la sustancia desconocida sobre las

ampliaciones del espectrograma de que consta la carta, buscando la coincidencia de líneas del espectro de la sustancia desconocida con las señaladas como sensitivas para cada elemento en la carta.

PREPARACION DE LA CARTA

Se hizo un espectrograma del cobre el cual fue dividido en doce partes y cada una de ellas se amplió unas diez veces aproximadamente. Para ello se utilizó una ampliadora con objetivo de 45 mm. de distancia focal, por ser este objetivo el indicado para trabajar con negativos de 36 x 24 mm., que viene a ser lo que resulta al dividir la placa en las doce ampliaciones, cubriendo así el intervalo de 5.200 a 2.130 Å que es el empleado con nuestro espectrógrafo. Los positivos de estas ampliaciones fueron obtenidos copiando por contacto un negativo intermedio, dado directamente por ampliación del espectrograma del cobre. El revelador usado fue el D 154 de contraste al cual se le añadió medio gramo de BrK para retardar más el ennegrecimiento de fondo.

Las líneas del espectrograma del cobre fueron identificadas para facilitar la localización de las "rayas" de los cuarenta elementos. Cuadro. I. La identificación de estas líneas del cobre tomadas de Chemical Spectroscopy, Brode, (1) se hizo considerando como ciertas aquellas que no ofrecían duda, bien por su intensidad o por su longitud de onda, medida a partir de la escala auxiliar incorporada al espectrograma. Las restantes líneas fueron medidas por interpolación lineal (2) (3) valiéndonos de un microscopio de medida Beck (con la precisión de una micra).

Los espectrogramas de los distintos elementos que figuran aquí fueron obtenidos volatilizando el elemento, su óxido o alguna de sus sales en el arco eléctrico entre electrodos de grafito, a 5-6 amperios y 200 voltios en c. c. Para la obtención de los espectrogramas se utilizaron las tres aberturas del diafragma Hartmann reservando la central para el cobre y las dos laterales para los elementos empleados. Después del proceso normal de revelado,

las placas fueron llevadas al proyector de espectros L 89 Hilgr & Watts, dándole los mismos aumentos que los de la carta. Haciendo coincidir el espectro del cobre, así proyectado, con el de la carta, se señalaron sobre ésta las rayas dadas (1) (4) (5) para análisis cualitativos. Además, también se señalaron otras rayas (6) (7) (8) utilizadas para análisis cuantitativos. Figuras 1 a 4.

EMPLEO DE LA CARTA

Sirviéndonos de las dos aberturas laterales del diafragma Hartmann para las dos muestras desconocidas y la central para el cobre, se impresionan tres espectrogramas coincidentes en sus longitudes de onda. Proyectando estos tres espectrogramas sobre la carta del cobre y haciendo coincidir ambos espectros del cobre, se buscan que rayas de los espectrogramas laterales coinciden con aquellas señaladas para el análisis cualitativo en la carta. La coincidencia de tres o más rayas de un mismo elemento será suficiente para indicar su presencia en la muestra; en ciertos casos, la coincidencia de dos líneas de un elemento también podrá ser suficiente, para asegurar la presencia del mismo. Por ejemplo, las líneas 2496,8 y 2497,7 Å del boro.

Otra aplicación de las cartas es facilitar la localización de líneas en el microfotómetro L 451 Hilger & Watts utilizado para medir deflexiones del ennegrecimiento de las líneas en análisis cuantitativo. Para ello se han cortado las cartas y se pegaron en la parte superior de una cartulina de ancho apropiado al portacartas de la cabeza del microfotómetro. Las cartas han sido obtenidas con los mismos aumentos de la cabeza del microfotómetro.

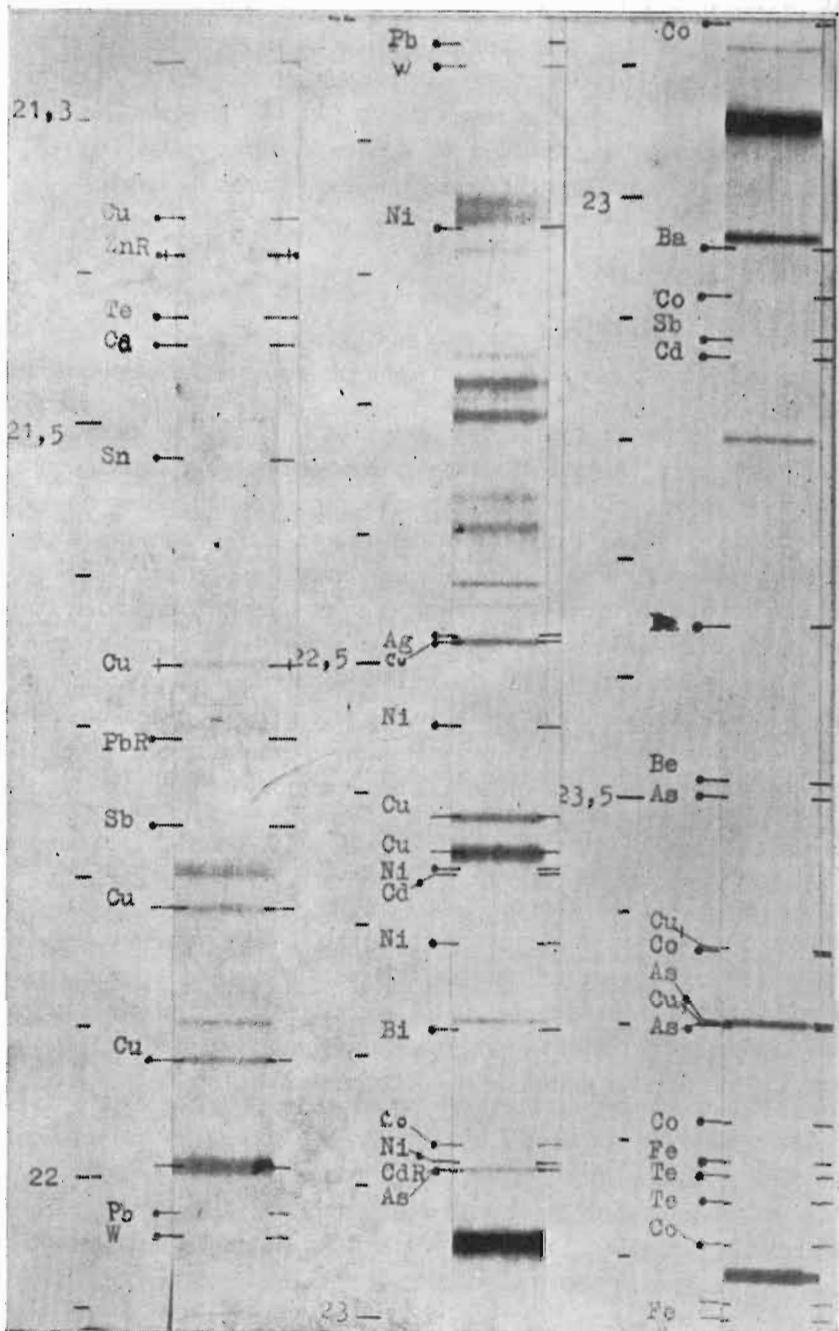


Figura 1

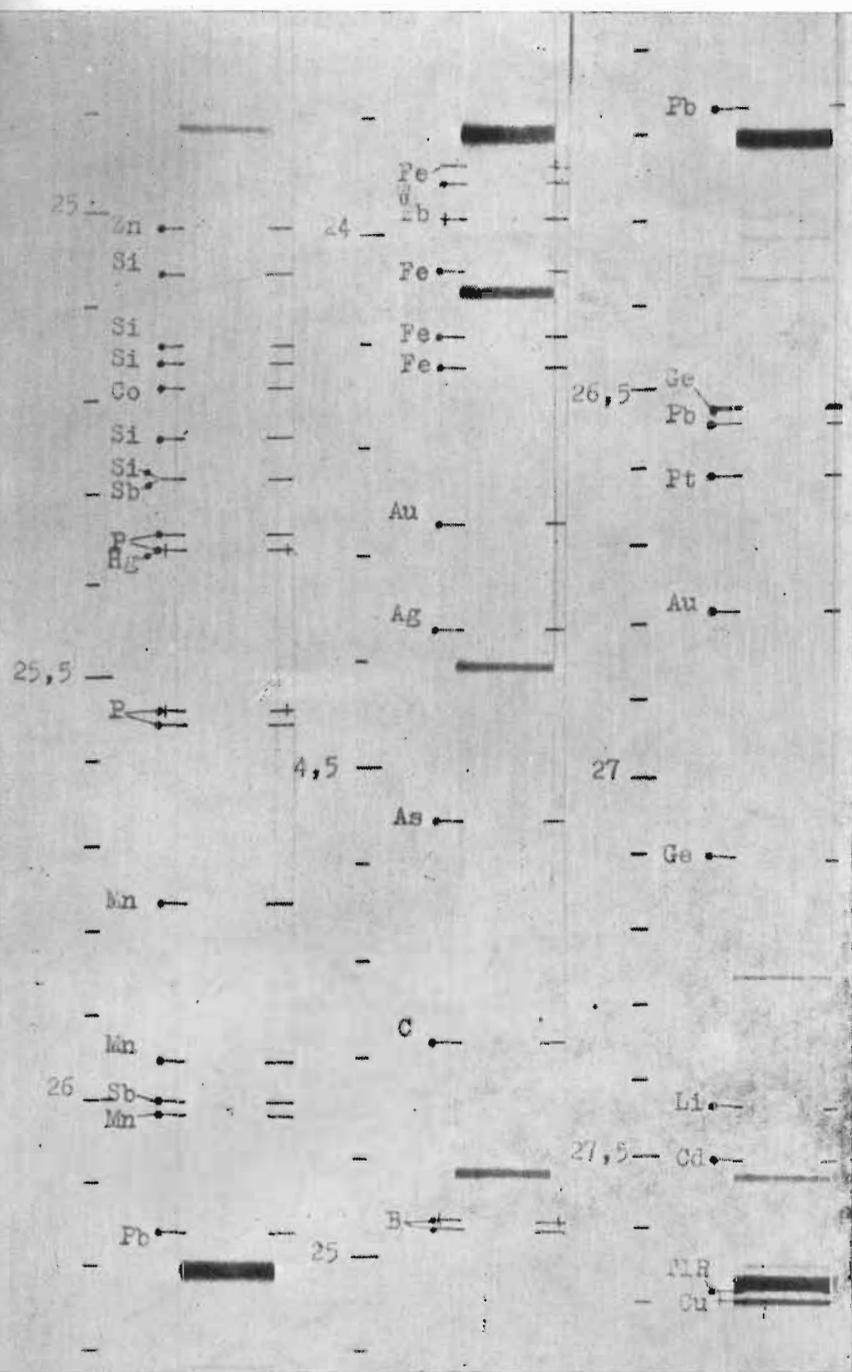


Figura 2

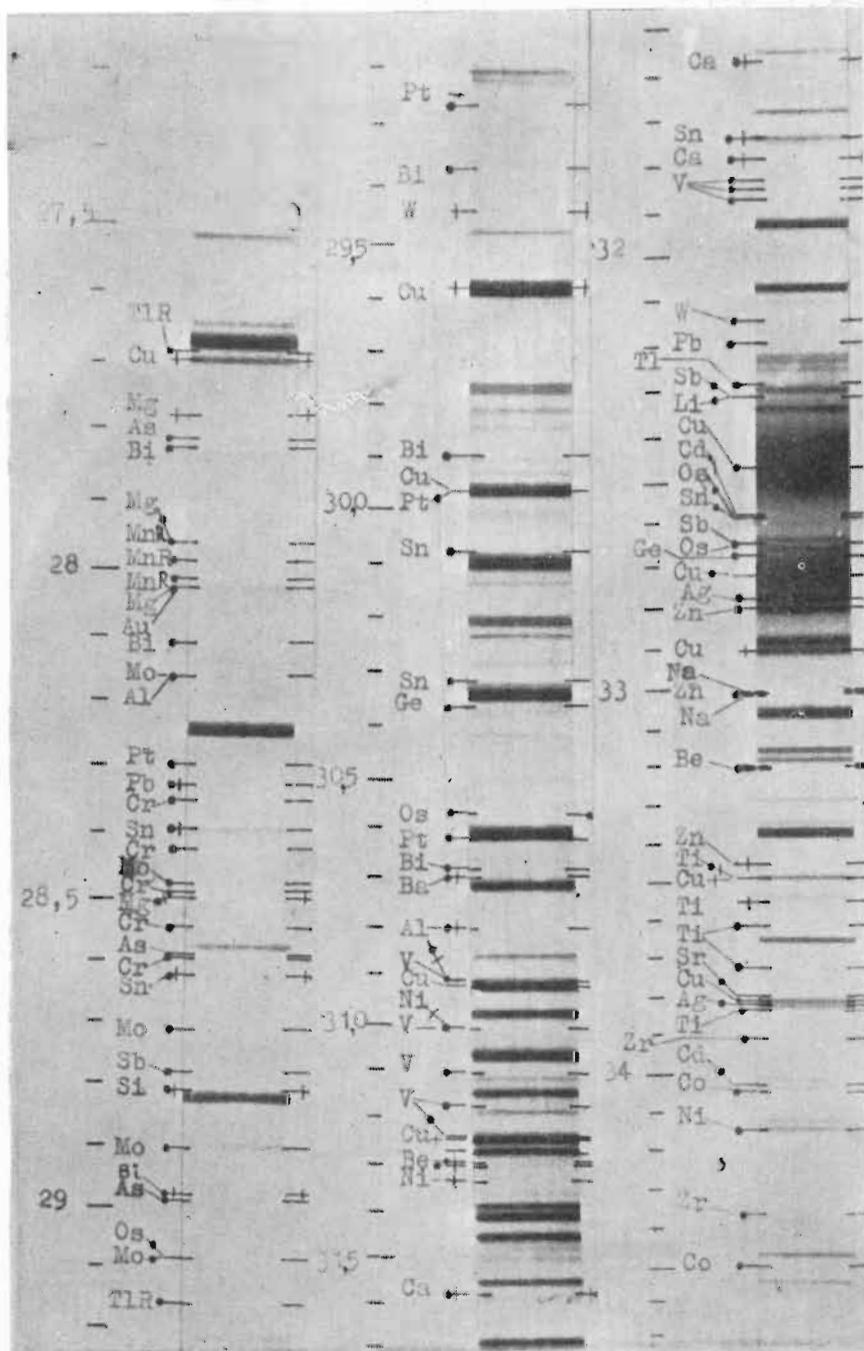


Figura 3

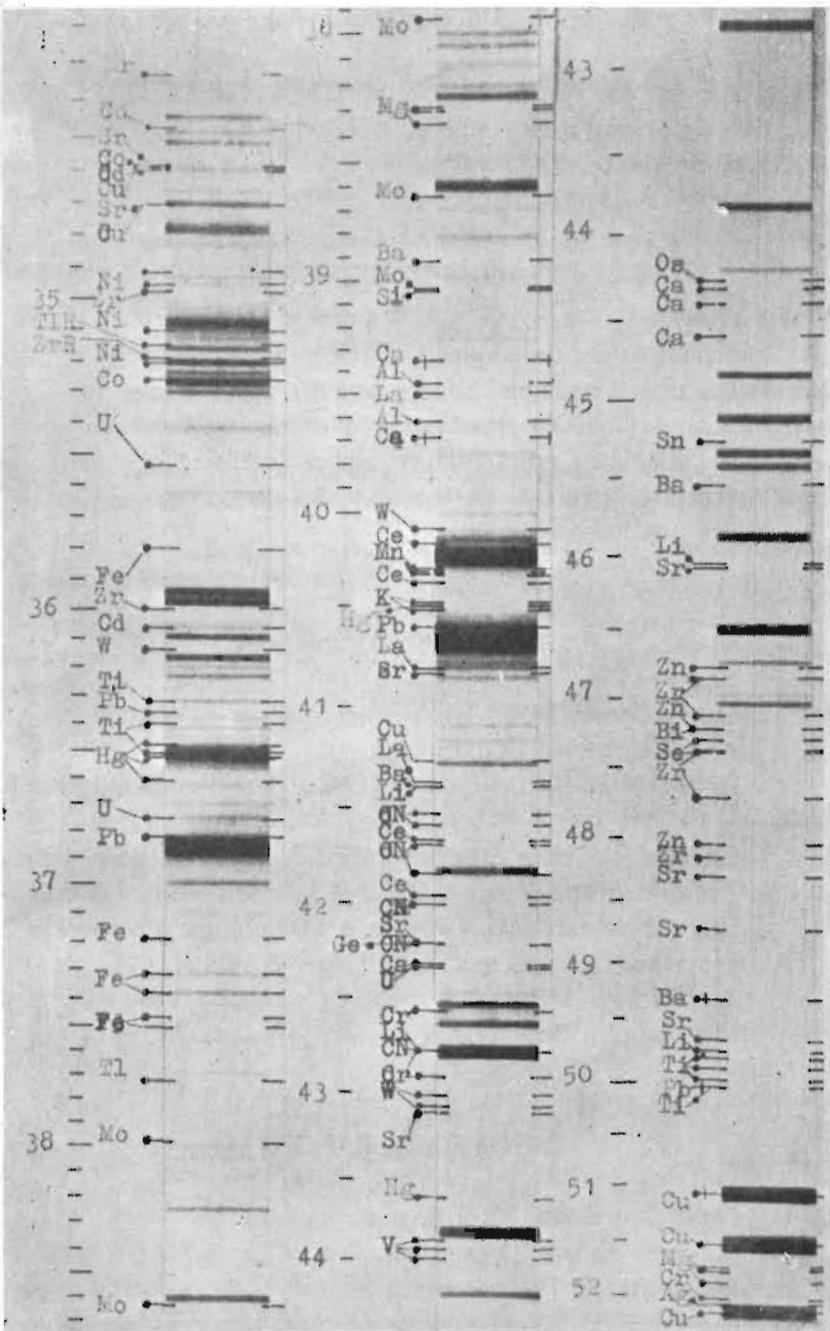


Figura 4

CUADRO I

Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, C, Ca, Cd, Ce, CN, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Os, P, Pd, Pt, Sb, Si, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, W, Zn y Zr.

TABLAS DE SIGNOS

- I Indica las líneas de análisis de cuarenta elementos.
- ! Indica una línea empleada en análisis cualitativo.
- + Indica una línea empleada en análisis cuantitativo.
- ⊕ Indica una línea empleada en ambos análisis.
- ∧ Indica una línea que pertenece a dos elementos.
- R Indica una línea reversible.

DISPOSITIVO INSTRUMENTAL

Espectrógrafo E 555 Triple Medio Hilger & Watts.

Ancho de rendija 0,015 mm.

Lentes Análisis cualitativo F. 598 y análisis cuantitativo F. 1026.

Electrodos: Cobre espectrográfico J. M. 30 Johnson Mathey & Co. Grafito espectrográfico J. M. 3 B Johnson Mathey & Co.

Fuentes de excitación: Arco c. c. 200 voltios, 6 amperios.

Proyector de espectros: L 89 Hilger & Watts.

Amplificadora: Mampel.

Microscopio: Beck.

DATOS FOTOGRAFICOS

Placa: Ilford No. 30 ordinaria.

Película: Perutz 21 pancromática.

Revelador: D 154 de contraste.

Fijador: F 5.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BRODE, W. R.—*Chemical Spectroscopy*, 2nd. ed. New York; Wiley (1956).
- (2) TWYMAN, F.—*The Practice of Spectrum Analysis with Hilger Instruments*, Fifth Edition, London, Adan Hilger, (1931).
- (3) NACHTIEB, N. H.—*Principles and Practice of Spectrochemical Analysis*, New York; McGraw-Hill Book Co., (1950).
- (4) TWYMAN, F.; AND SMITH, D. M. *Wavelength Tables for Spectrum Analysis*, 2nd. ed., London; Adam Hilger. (1931).
- (5) AHRENS, L. H.; AND TAYLOR, S. R.—*Spectrochemical Analysis*, 2nd. ed., Cambridge, Mass.; Addison-Wesley Press. (1960).
- (6) JAYCOX, E. K. *Quantitative Spectrochemical Analysis of Ashes Deposits, Liquids, and Miscellaneous Samples*, Anal. Chem. 22, 1115. (1950).
- (7) JAYCOX, E. K.—*A Spectrochemical Procedure of General Applicability*, Anal. Chem. 27, 347, (1955).
- (8) HARVEY, C. O.; AND MURRAY, K. L. H.—*A Spectrographic Method for Determination of Rarer Elements in Silicates*. The Analyst 83, 136, (1958).

APLICACIONES ANALITICAS DEL Sn (II) EN DISOLUCIONES DE CARBONATO SODICO

POR

R. RINCON SANCHEZ

Laboratorio de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

I

INTRODUCCION

Desde hace algunos años se viene trabajando en los laboratorios de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Oviedo, bajo la dirección del profesor Arribas Jimeno, acerca de la utilización del carbonato sódico en análisis químico, particularmente en el aspecto referente a su empleo como agente separador de aniones y cationes en las preparaciones de los llamados extractos sódicos o disoluciones preparadas de aniones y como reactivo solubilizante del grupo primero de cationes (cationes solubles en el carbonato sódico) en la Marcha Analítica sin precipitación de sulfuros del citado Profesor Arribas (1).

La finalidad que persiguen estos trabajos es esclarecer el quimismo de los procesos que tienen lugar durante el tratamiento de problemas líquidos con disoluciones de carbonato sódico, quimismo que puede ser muy complicado en casos de coexistencia

de iones diversos compatibles en medio ácido, pero que pueden reaccionar entre sí al alcalinizar el problema con carbonato sódico, poniéndose de manifiesto fenómenos redox, precipitaciones o disoluciones inducidas, efectos topoquímicos, etc., que no han sido estudiados con la atención y amplitud debidas a pesar de que este reactivo se ha venido utilizando casi desde los albores del análisis químico.

En efecto, con anterioridad a los trabajos de esta cátedra sólo aparecen en la literatura, concernientes a los estudios que abordados aquí, los de Taimini y Manohar-Lal (2) referentes a una sistemática en la investigación de aniones en la que se tiene en cuenta que en los "extractos sódicos" se han de encontrar algunos radicales metálicos procedentes de hidróxidos anfipróticos, y los de G. B. Salaria (3) en donde se examina el comportamiento de diferentes iones frente a una mezcla de carbonato e hidróxido sódicos para conseguir un procedimiento de análisis de aniones y cationes que pueden encontrarse en los líquidos procedentes del tratamiento.

Sin embargo, en ninguno de los trabajos citados se hace un estudio amplio de las correlaciones que pueden tener lugar entre los diversos iones que pueden coexistir en medio alcalino. Así, por ejemplo, en el esquema general de análisis que consignan Taimini y Manohar-Lal (2), en la parte IV de su trabajo, no tienen en cuenta la posible presencia de iones derivados del estaño y del antimonio, que frecuentemente se encuentra en los extractos sódicos, así como la existencia en dichos extractos de compuestos de Hg(II), de los que sólo hacen mención en la citada parte IV, pero sin indicar el estado de valencia en que el mercurio puede encontrarse y las dificultades que su presencia entraña.

El interés por estos estudios en los laboratorios de esta Cátedra tuvieron su iniciación durante los ensayos efectuados para la elaboración de la "Marcha Analítica de cationes sin precipitación de sulfuros" citada (1), en la que se inicia la sistemática mediante tratamiento del problema con carbonato sódico con objeto de separar conjuntamente los aniones, incluidos los que pueden perturbar el análisis de los cationes, y aquellos elementos catiónicos que originan iones estables en el medio alcalino proporcionado

por el reactivo, alguno de los cuales como los derivados del arsénico, wolframio, molibdeno, vanadio y uranio, son más fáciles de separar y reconocer en los extractos sódicos que incluidos en los grupos de cationes de las marchas analíticas clásicas.

Tanto en estas experiencias, como en posteriores trabajos realizados en la Cátedra, se ha observado que los fenómenos que pueden ocurrir durante el tratamiento con carbonato sódico en un problema con varios iones pueden ser muy distintos de cuando se considera un ion aislado y que estos fenómenos son tan variados y dependen de tantas circunstancias que exigían un estudio gradual y sistemático, ya que era imposible abarcar en uno sólo todas las variables que pueden influir en las múltiples combinaciones de los posibles iones integrantes de un problema.

La importancia e interés de este estudio radica en el hecho de que el uso del carbonato sódico es una operación habitual en los laboratorios de Química, bien en procesos de disgregación de **insolubles**, bien en la corriente "separación" de aniones y cationes y que para obtener resultados reales y correctos en todos los casos habrá que conocer el quimismo de todos los procesos posibles, las transformaciones que pueden experimentar todos los iones existentes y las interacciones entre los mismos durante el tratamiento.

De otra parte, de dicho estudio siempre saldrán consecuencias de tipo analítico, buscando nuevos horizontes en el desarrollo de la Química Analítica.

Así, en la reciente tesis doctoral de R. Moro (4), realizada en esta Cátedra, se inicia el estudio de este problema con generalidad y amplitud conveniente y, como consecuencia de dicha tesis, se da cuenta en (5) del comportamiento analítico del catión Hg (II) y de sus complejos en disoluciones de carbonato sódico en mezclas binarias con treinta y seis cationes, indicando cuáles son los que favorecen la precipitación del óxido o de sales básicas del mercurio o los que inducen la disolución del Hg (II); la acción solubilizante o precipitante, según los casos, del propio mercurio y los fenómenos redox que pueden tener lugar durante el tratamiento.

También, como consecuencia de dicha tesis, se informa en (6) acerca del comportamiento de treinta y ocho cationes cuando

se tratan aisladamente con soluciones de carbonato sódico 0,5 M y de los ensayos generales de aniones que pueden ser interferidos por la presencia de radicales metálicos en las disoluciones preparadas.

Otra consecuencia de dicho estudio es el empleo, por vez primera (7), del Sn(II) como reactivo reductimétrico para efectuar volumetrías redox en medio de carbonato sódico, aprovechando la mayor estabilidad de dicho catión en el citado medio que en alcalinidades más fuertes, la ausencia de dismutación y la escasa perturbación del oxígeno atmosférico, consiguiéndose valorar así el ion $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, lo que sugiere amplias posibilidades analíticas.

Siguiendo la pauta de trabajo iniciada en los precedentes trabajos de esta Cátedra, ya citados, en la presente Memoria se plantea el estudio del Sn(II) frente a los distintos aniones y cationes que con él pueden coexistir, en mezclas binarias, cuando se tratan con disolución de carbonato sódico. De este estudio se sacan consecuencias analíticas de tipo cuali y cuantitativo.

Especial interés se ha puesto en el estudio de las valoraciones redox posibles con Sn (II) de aquellos iones que pueden ser reducidos en el medio alcalino proporcionado por la hidrólisis del carbonato sódico, vistas las ventajas de este medio respecto a las valoraciones en medios alcalinos más fuertes.

La investigación queda ordenada de la manera siguiente:

En una primera parte se investiga el comportamiento del Sn(II) frente a los distintos cationes que con él pueden coexistir, determinando cuáles son los que favorecen su precipitación, los que inducen su disolución y los que provocan fenómenos de reducción.

A partir de los datos encontrados en estos ensayos, se establecen unas sugerencias respecto a las posibilidades de investigación deducidas de los resultados obtenidos en el tubo de ensayo, adaptando dicha investigación a las posibilidades de instrumental del laboratorio.

En consecuencia, se estudia potenciométricamente el comportamiento del Sn(II) como reductor en medio alcalino de carbonato

sódico; la estabilidad de dicho Sn(II) en medios alcalinos y los posibles procesos redox cuantitativos a que puede dar lugar.

Vista la inestabilidad del Sn(II) en disoluciones clorhídricas corrientes y la mayor estabilidad frente al oxígeno atmosférico en disoluciones en polialcoholes, se ensaya y estudia la disolución de cloruro estannoso en mezclas de glicerina y etanol, haciendo ensayos comparativos respecto a la estabilidad del Sn(II) y de su poder reductor en la disolución alcohólica y en la clorhídrica.

Como consecuencia de este estudio, en la segunda parte de esta Memoria se estudia de una manera exhaustiva la valoración de los aniones ferricianuro y cromato en medio alcalino de carbonato sódico con el Sn(II), por ser dichos iones entre los numerosos factibles de ser reducidos, los que mayores posibilidades tienen de ser valorados cuantitativamente mediante procedimiento sencillo y práctico.

Se ensayan y proponen diversos indicadores para detectar el punto final y se aplica el procedimiento a la resolución de casos de análisis aplicados.

Finalmente, se consignan las conclusiones alcanzadas y la bibliografía consultada.

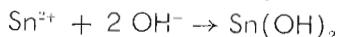
II

COMPORTAMIENTO ANALITICO DEL Sn(II) EN DISOLUCIONES DE CARBONATO SODICO FRENTE A LOS DISTINTOS CATIONES

En los textos usuales de Química Analítica se informa que cuando se adiciona una disolución de carbonato sódico sobre otra de cloruro estannoso se obtiene un precipitado blanco gelatinoso de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, insoluble o muy escasamente soluble en exceso de reactivo (diferencia con álcalis fuertes).

Podría sospecharse la formación de algún carbonato más o menos básico: sin embargo, en la bibliografía no se encuentran referencias a esta posibilidad (8) y sí la precipitación del hidró-

xido como consecuencia de la aparición de hidroxiliones en la hidrólisis del CO_3^{2-} :



Sin embargo, para que la disolución total ocurra es preciso una concentración grande de OH^- , que no proporciona la hidrólisis del carbonato sódico.

En la fig. 1, tomada de G. Charlot (9), se representa gráficamente la solubilidad del $\text{Sn}(\text{OH})_2$ en función del pH.

Se observa en la misma que es preciso un pH superior a 12 para que la formación del estannito sea total.

El pH de una solución 0,5 M de carbonato sódico (que es la que vamos a utilizar) teóricamente valdrá:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \log (\text{sal}) = \\ &= 7 + 5,1 - 0,15 = 11,95 \end{aligned}$$

Si se tienen en cuenta los factores de actividad correspondientes, que han de ser pequeños por la fuerte concentración salina en que se opera, el pH real ha de ser más bajo.

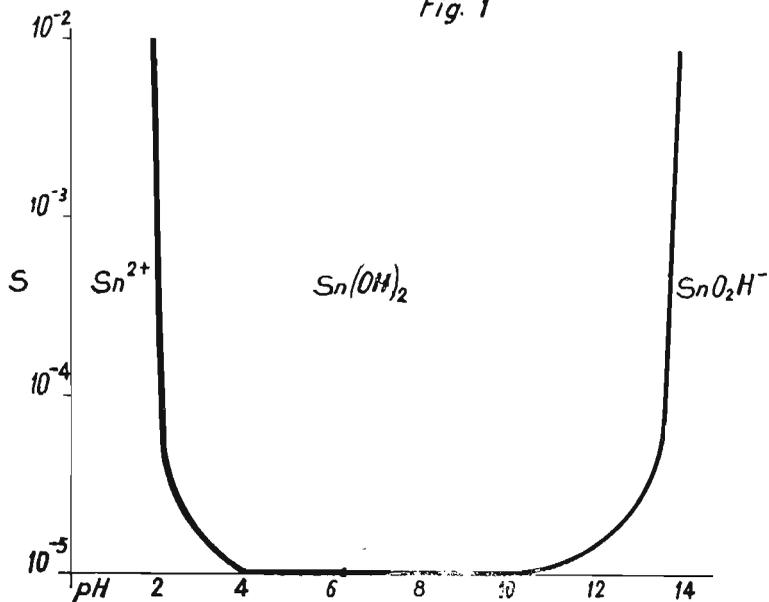
Efectivamente, medido éste en peachimetro Beckman, modelo G, con electrodo de vidrio como indicador, resulta tener la citada disolución un valor de pH 11,6 a la temperatura ambiente.

Insistimos sobre este hecho porque en el transcurso de las experiencias hemos encontrado que la acción del carbonato sódico sobre el $\text{Sn}(\text{II})$ puede ser muy diferente a cómo nos indican los textos.

En efecto, según las circunstancias y de una manera especial según sean los cationes coexistentes, el $\text{Sn}(\text{II})$ puede no precipitar nada pasando íntegramente a la solución, la precipitación puede ser sólo parcial, o bien hacerlo totalmente poniéndose de manifiesto fenómenos claros de disolución o precipitación inducidas, no solamente de algunos cationes sobre el $\text{Sn}(\text{II})$ sino también de este mismo sobre otros que, cuando están solos, se comportan frente al carbonato sódico de una manera distinta a cuando se encuentran juntos con el $\text{Sn}(\text{II})$.

*Solubilidad aparente del hidróxido de Sn(II)
en función del pH.*

Fig. 1



Además pueden ponerse de manifiesto fenómenos de reducción con aquellos cationes que siendo compatibles con el Sn(II) en medio ácido (Bi (III), Ag (I)...) no lo son en medio alcalino.

Por consiguiente, parece oportuno realizar un estudio experimental de lo que ocurre con cada catión para sacar luego las oportunas consecuencias analíticas.

Para evitar la influencia de la formación de posibles complejos del catión con aniones inorgánicos, se han utilizado exclusivamente soluciones clorhídricas de cloruro estannoso dihidratado y disoluciones de cloruros o de nitratos de los restantes cationes.

excepto, claro está, de Mo(VI), W(VI), V(V), Se(IV) y Te(IV), en los que se han empleado las correspondientes sales sódicas.

No se han ensayado el Hg(II) y sus complejos por haber sido estudiados ya por S. Arribas y R. Moro, (4) y (5).

En cuanto a la disolución de carbonato sódico, se ha usado en concentración 0,5 M por ser ésta la óptima cuando el reactivo se utiliza para la separación usual de aniones y de cationes, conforme se demostró en (6).

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas:

- a) $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 N en medio ClH.
- b) Disoluciones de los restantes cationes en forma de cloruros o de nitratos (excepto W(VI), Mo(VI), V(V), Se(IV) y Te(IV) en que se emplean las respectivas sales sódicas.)
- c) CO_3Na_2 0,5 M.

PROCEDIMIENTO

A cinco gotas de la solución de cloruro estannoso se añaden otras cinco del catión a ensayar y carbonato sódico hasta reacción alcalina, más 5 ml. en exceso. Se agita y se hierve durante unos cinco minutos, reponiendo el volumen evaporado con agua destilada. Se centrifuga y se comprueba, tanto en el precipitado como en la solución, la presencia de estaño y si éste se encuentra al estado divalente, así como el grado de oxidación del catión coexistente.

La presencia de estaño se comprueba por la reacción de luminiscencia, suficientemente sensible y específica y común a to-

dos los compuestos de estaño (10), y la de Sn(II) por adición de unas gotas de Cl_2Hg al propio extracto sódico. En este medio alcalino, la reducción por el Sn(II) del Hg(II) llega siempre a mercurio metálico, negro pardo, sin pasar por el Cl_2Hg_2 blanco, como ocurre cuando se verifica la reacción en medio ácido. Este ensayo constituye una modificación a la reacción a la gota sobre papel, propuesta por Tananaeff (11) y descrita por F. Feigl (12), en la que se emplea anilina como alcalinizante.

Cuando la reacción de luminiscencia es positiva y la del Sn(II) es negativa se entiende, lógicamente, que todo el estaño presente se encuentra en valencia cuatro.

Si la del Sn(II) es positiva, se informa que el estaño se encuentra en esta forma.

Esto último puede no ser rigurosamente exacto ya que cabe la posibilidad de que el estaño se distribuya en ambos grados de valencia, por lo que, en el último caso, habría que proceder a identificar el Sn(IV) en presencia de Sn(II). Aparte de que en la bibliografía no se encuentra ningún ensayo seguro para esta investigación en medio alcalino (al acidular puede haber cambio de valencia), la misma sería inoperante ya que la fácil oxidación del Sn(II), favorecida en medio alcalino, es causa siempre de que existan cantidades más o menos grandes de Sn(IV) junto a Sn(II).

Cuando el Sn(II) se enfrenta con otro catión con el que puede reaccionar (Mo(VI), W(VI), Fe(III), etc.) en el medio ácido en que se encuentra disuelto el cloruro estannoso, el tratamiento con carbonato sódico se ha realizado añadiendo el cloruro estannoso sobre la mezcla de carbonato de sodio y la disolución a ensayar de la sal, circunstancia que se menciona en la Tabla correspondiente.

En la Tabla I se consignan los resultados obtenidos y las observaciones interesantes.

TABLA I

Comportamiento del Sn (II) en presencia de otros cationes con solución de CO_3Na_2 0,5 M. a ebullición.

CATION	PRECIPITADO		SOLUCION	OBSERVACIONES
	Color y abundancia	Naturaleza del ppdo.		
Sn (II) (sólo) +	Blanco, pequeño	Sn(OH)_2	Sn (II)	Si la concentración de Sn (II) es baja, a ebullición no precipita nada. En frío la precipitación es mayor.
Ag (I)	Negro	Ag_2O Sn(OH)_4	Sn (IV)	Si se añaden las soluciones sobre el CO_3Na_2 , el precipitado es negro de Ag_2O y Sn(OH)_4 . En frío el ppdo. es gris porque parte del ClAg no es reducido.
Hg (I)	Negro	Hg_2O	Sn (IV)	
Pb (II)	Blanco	$\text{CO}_3\text{Pb}_2(\text{OH})_2$ y Sn(OH)_2	Sn (II)	
W (VI)			Sn (II) y W (VI)	Este ensayo se ha realizado añadiendo el Cl_2Sn sobre la mezcla de CO_3Na_2 y WO_4Na_2 . Si se hace al revés, el ppdo. blanco amarillento o azul, según la acidez, que se obtiene al reaccionar los cationes desaparece durante el trata-

				Bl (III) (poco)	
Cu (II)	Pardo rojizo	Cu_2O y $\text{Sn}(\text{OH})_4$		Incolora Sn (IV)	Si se añaden las sales sobre el carbonato la reducción es más lenta. En frío la reducción es escasa y pasa Cu (II) a la solución.
Cd (II)	Blanco	$\text{CO}_3\text{Cd}_2(\text{OH})_2$		Sn (II)	
As (III)				Sn (II) As (III)	En frío aparece ligera turbidez.
As (V)				Sn (II) y As (V)	Ensayo efectuado añadiendo las disoluciones sobre el carbonato sódico. Al revés puede precipitar As. En frío, queda un ppdo. de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
Sb (III)				Sn (II) Sb (III)	En frío queda un escaso ppdo. de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ y $\text{Sb}(\text{OH})_3$.
Sb (V)	Ligera turbidez			Sn (II) y Sb (V)	
Mo (VI)	Ligera turbidez			Sn (II) Mo (VI)	Ensayo realizado añadiendo el Cl_2Sn sobre la mezcla de CO_3Na_2 y el MoO_4Na_2 . Si se opera al revés el ppdo. o color azul de Mo_9O_{25} obtenido pasa a pardo de $\text{MoO}(\text{OH})_3$ que en parte queda retenido con los ppdos. de estaño y en parte pasa a la solución dando color pardo de MoO_3^- , poco estable. En frío ppta. parte de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

TABLA I (continuación)

CATION	PRECIPITADO		SOLUCION	OBSERVACIONES
	Color y abundancia	Naturaleza del ppdo.		
Se (IV)	Rojo-pardo, que pasa a negro grisáceo	Se ⁴⁺	Grado de oxidación de los elementos que pasan. Sn (II) Se (IV)	Ensayo realizado añadiendo el Cl ₂ Sn sobre la mezcla de carbonato sódico y selenito. Si se opera con seleniato tiene el mismo comportamiento. En frío reducción parcial y ppta. Se rojo elemental, coloidal.
Te (IV)	Negro	Te ³⁺	Sn (IV)	Ensayo realizado añadiendo Cl ₂ Sn sobre la mezcla de CO ₃ Na ₂ y el telurito. El Te (VI) también es reducido.
Fe (II)	Pardo negro	Carbonato básico ferroso-férrico.	Incolora Sn (II) y Fe (II)	En frío ppta. carbonato básico ferroso.
Fe (III)	Pardo negro	Carbonato básico ferroso-férrico y Sn(OH) ₄	Incolora Sn (II)	Ensayo realizado añadiendo las disoluciones sobre el CO ₃ Na ₂ . En frío no hay reducción y se encuentra Fe (III) en la solución.
Cr (III)	Verde. abundante	Cr(OH) ₃ y Sn(OH) ₂	Sn (II)	En frío parte del Cr (III) pasa a la solución, que toma color verde azulado.

Tl (IV)	Amarillo pálido	Sn(OH) ₂ y TiO ₂ H ₂	Incolora Sn (II)	En frío pasan p-queñas cantidades de Ti (IV) a la solución.
Ce (IV)	Amarillo-gris	Sn(OH) ₂ Ce(OH) ₄	Sn (II)	Este ensayo se realizó añadiendo las soluciones sobre el CO ₃ Na ₂ .
Th (IV)			Sn (II) Th (IV)	En frío precipita algo de Sn(OH) ₂ .
Al (III)			Sn (II) Al (III)	En frío queda ppdo. de Sn(OH) ₂ y Al(OH) ₃ .
Be (II)	Ligerísima turbidez		Sn (II) Be (II)	En frío queda un pequeño ppdo. de Sn(OH) ₂ y Be(OH) ₂ .
V (V)			Sn (II) V (V)	Ensayo realizado añadiendo el Cl ₂ Sn sobre la mezcla de carbonato sódico y VO ₃ Na. Verificado al revés, el ppdo. verde de V(OH) ₃ obtenido al mezclar las sales pasa a pardo oscuro con car- bonato sódico y parte del V queda retenido en forma de VO(OH) ₂ sobre el pptdo. de Sn(OH) ₄ . y parte pasa a la solución como V ₂ O ₅ H ₂ pardo rojo.
Co (II)	Azul violeta abundante	Sn(OH) ₂ CO ₃ Co ₂ (OH) ₂	Sn (II)	
Ni (II)	Verde	Sn(OH) ₂ CO ₃ Ni ₂	Sn (II)	En frío puede pasar Ni (II) a la so- lución.

TABLA I (continuación)

CATION	PRECIPITADO		SOLUCION	OBSERVACIONES
	Color y abundancia	Naturaleza del ppdo.		
Zn (II)	Bianco	$\text{CO}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_2$	Sn (II)	
Mn (II)	Gris pardusco	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ Mn_2O_3	Incolora Sn (II)	En fro la oxidación del Mn(II) es parcial y queda algo de Mn(II) en la solución.
Ca (II)	Bianco	CO_3Ca	Sn (II)	En frio ppta. algo de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
Sr (II)	Bianco	CO_3Sr	Sn (II)	En frio ppta. algo de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
Ba (II)	Bianco	CO_3Ba	Sn (II)	En frio ppta. algo de $\text{Sn}(\text{OH})_2$.
Mg (II)	Bianco, pequeño	$\text{CO}_3\text{Mg}_2(\text{OH})_2$	Sn (II) Mg (II)	En frio la pptn. del Mg es total y parcial la del Sn.

TABLA II

Cationes que precipitan totalmente con CO_3Na_2 0,5 M. a ebullición.

CATION	PRECIPITADO	COMPOSICION	OBSERVACIONES
Sn (IV)	blanco	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	
Ti (IV)	blanco	TiO_3H_2	En frío la precipitación no es total.
Ag (I)	Pardo	Ag_2O	No ppta. totalmente en frío
Ca (II)	blanco	CO_3Ca	
Sr (II)	blanco	CO_3Sr	
Ba (II)	blanco	CO_3Ba	
Mn (II)	blanco pardusco	CO_3Mn y MnO_3H_2	En frío predomina CO_3Mn .
Fe (II)	Negro pardusco	Mezcla de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y CO_3Fe	
Fe (III)	Pardo rojizo	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	
Cr (III)	Verde	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	
Ce (IV)	blanco- amarillo	Mezcla de $(\text{CO}_3)_2\text{Ce}$ y $\text{Ce}(\text{OH})_4$	
Cu (II)	Negro	CuO	
Ni (II)	Verde	CO_3Ni	En frío la precipitación no es total.
Co (II)	Azul	Carbonato básico	
Zn (II)	blanco	Carbonato básico	
Cd (II)	blanco	Carbonate básico	

TABLA III

Cationes que precipitan parcialmente con CO_3Na_2 0,5 M. a ebullición.

CATION	PRECIPITADO	COMPOSICION	OBSERVACIONES
Sb (III)	blanco pequeño	Mezcla de $\text{Sb}(\text{OH})_3$ y de SbO_4H_3	En frio la precipitación es mayor.
Sb (V)	No precipita		En frio precipita parcialmente.
Sn (II)	blanco pequeño	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	En frio la precipitación es mayor.
Hg (I)	Negro	Hg metálico	En la solución queda Hg(II).
Pb (II)	blanco	Carbonato básico	En frio la precipitación es menor.
Bi (III)	blanco	Carbonato básico	En la solución quedan indicios de Bi (III).
Al (III)	blanco pequeño	$\text{Al}(\text{OH})_3$	En frio la precipitación es mayor.
Be (II)	blanco pequeño	Carbonato básico	
Zr (IV)	blanco	Carbonato básico	
Hg (II)	Amarillo rojizo	HgO	En frio la precipitación es mayor.
Mg (II)	blanco	Carbonato básico	

Comparando estos resultados con los hallados por S. Arribas y R. Moro (6) operando en las mismas condiciones con los cationes aislados, y que se detallan en las Tablas II y III, tomadas de (4), se establecen las siguientes consecuencias:

Consideremos dos casos:

1.º Ausencia de fenómenos redox durante el tratamiento con carbonato sódico.

2.º Acción reductora del Sn (II) en el medio alcalino proporcionado por el reactivo.

PRIMERO.—Cuando el Sn (II) se encuentra sólo, la precipitación del Sn (OH)₂ nunca es total, pudiendo pasar íntegramente a la solución, en caliente, en forma de SnO₂H⁻, si su concentración es pequeña.

Existen cationes que favorecen la precipitación y otros que inducen la disolución; a su vez el propio Sn (II) puede actuar como inductor de la disolución de cationes que, estando sólo, precipitan con el carbonato.

Se tienen los siguientes subcasos o apartados:

a) **Favorecen la precipitación del Sn(OH)₂**, aquellos cationes que forman con el carbonato precipitados voluminosos o gelatinosos. Generalmente en estos casos el Sn(OH)₂ queda retenido por adsorción, impidiéndose la formación del estannito.

Tal ocurre con los cationes Pb (II), Cr (III), Ti (IV), Ce (IV), Co (II), Ni (II) y Mn (II).

b) **Favorecen la disolución**, no precipitando Sn(OH)₂, incluso en frío o haciéndolo muy débilmente, los siguientes cationes: W (VI), As (V), As (III), Sb (V), Mo (VI), V (V), Th (IV), Zr (IV) y Be (II).

c) El ión Sn (II) **induce la disolución** de los precipitados que se pueden formar por los siguientes cationes cuando están sólo: Sb (III), Sb (V), Zr (IV), Al (III), Be (II). La disolución de los precipitados inicialmente formados es total en caliente y, en el caso del Sb (V), ni siquiera precipita éste en frío.

Se observa, comparando los casos b) y c), que el efecto inductivo de disolución es mútuo en algunos cationes y que esto ocurre, generalmente, con aquellos cationes que tienden a formar hidróxidos anfóteros.

SEGUNDO.—Como es sabido, el Sn (II) es más reductor en medio alcalino que en medio ácido, como consecuencia de la disminución del potencial redox del sistema Sn (IV) / Sn (II) al formarse estannitos y que esta disminución es tanto mayor cuanto mayor es el pH.

Por lo tanto, ejercerá una acción reductora sobre aquellos cationes con los que, pudiendo coexistir en medio ácido, pueden ser reducidos en medio alcalino.

Este es un hecho ya sobradamente conocido y de él se derivan algunas reacciones clásicas de reconocimiento: por ejemplo, la identificación de Bi (III) con estannito. Pero no está estudiado lo que ocurre al pH 11,6, de las disoluciones de carbonato sódico y en las que la formación de estannito es sólo incipiente.

Por el contrario, los aniones derivados de los oxiácidos que tienen carácter oxidante en medio ácido, lo pierden en medio alcalino, por lo que siendo reducidos por el Sn (II) en dicho medio ácido, pueden ser compatibles en carbonato sódico o reaccionar de distinta manera.

Consideramos aquí los siguientes apartados:

a) **Cationes que son reducidos al estado elemental:**

Ag (I), Hg (I), Hg (II), Bi (III), Te (IV) y Se (IV).

Las reducciones son totales, incluso en frío, menos en los casos de Bi (III) y Se (IV). La reducción del Bi (III) no es total, ya que siempre se encuentra este catión en los extractos, aún operando en caliente. El Se (IV) sólo es reducido en caliente con velocidad apreciable y no totalmente, pasando el precipitado inicial rojo de selenio elemental a la variedad gris al persistir la ebullición. Este es un dato interesante ya que los textos de Química Analítica, por ejemplo (13), destacan como reacción diferencial de selenitos de teluritos, el que sólo los segundos son reducidos por el cloruro estannoso en medio alcalino.

b) **Cationes que son reducidos a grados de valencia inferior.**

El Cu (II) es reducido a Cu (I) con precipitación de Cu_2O rojo en caliente. La precipitación es completa a ebullición.

El Fe (III) es reducido parcialmente, en caliente, a Fe (II) con precipitación de carbonato básico.

c) Los volframatos, molibdatos y vanadatos, que son reducidos por el Sn (II) en medio ácido para originar compuestos azules de W (V) y Mo (V) o pardo-rojizos de V (IV), se compor-

tan de distinta manera según que el carbonato sódico se adicione sobre la mezcla de las disoluciones o sea el cloruro estannoso el que se añada a la mezcla del carbonato y la otra disolución.

En el primer caso, en el que se ha adicionado siempre un ligero exceso de cloruro estannoso, al alcalinizar con carbonato los fenómenos son ligeramente diferentes según el ión de que se trate.

Los volframatos, que originan con el Sn (II) en medio ácido precipitado blanco amarillento, o azul de W_2O_5 si la acidez es elevada, al añadir el carbonato desaparece el precipitado y la disolución queda incolora, no precipitando Sn (OH)₂ y encontrándose en la misma Sn (II) y W (VI).

El precipitado azul de Mo_2O_5 pasa a pardo con el carbonato sódico, por precipitación de $Mo(OH)_3$, que no se redissuelve totalmente y que retiene Sn(OH)₄. Las soluciones suelen ser pardo-amarillentas debidas al anión MoO_3^- , y otras veces ligeramente azuladas, comprobándose en ellas la existencia de Mo (V), Mo (VI), Sn (II) y Sn (IV); es decir, que las reducciones no son totales, ni los iones recuperan su valencia inicial como en el caso del W.

Con vanadato se obtiene, en principio, un precipitado verde, sin duda de V (III) y posiblemente de $V(OH)_3$, que pasa a pardo oscuro y luego a gris pardo al hervir con el carbonato sódico, quedando retenido parte del vanadio en forma de $V(OH)_2$ sobre el precipitado de Sn(OH)₄ y parte pasando a la solución como $V_2O_5H^-$, pardo rojizo. Tampoco aquí se recuperan las valencias iniciales.

En el segundo caso, es decir, añadiendo Cl_2Sn sobre la mezcla de carbonato sódico y la sal a ensayar, no se obtiene precipitado alguno salvo en el caso de MoO_4^{2-} donde aparece una ligera turbidez, y todo el Sn (II) pasa a la disolución.

SUGERENCIAS EN LA INVESTIGACION

Los resultados de las investigaciones precedentes sugieren varias hipótesis de trabajo.

Un camino interesante sería investigar las causas que motivan los procesos de precipitación o de disolución inducidas y en alguno de los cuales no parece sencilla la interpretación del quimismo que ha tenido lugar. En efecto, es sin duda sugestivo llegar a esclarecer si en los casos de disolución inducida se forman sales dobles solubles o complejos no bien definidos, así como dilucidar que tipo de compuestos insolubles pueden formarse en los casos de precipitación inducida.

Con los medios que actualmente dispone el laboratorio de la Cátedra sería imposible abordar esta investigación con posibilidades de llegar a conclusiones concretas. Más asequible es el estudio de los procesos de reducción que efectúa el Sn (II) en vista de sus aplicaciones cuantitativas, utilizando dicho catión como agente reductimétrico de valoración teniendo en cuenta las ventajas ya citadas que proporcionan los medios alcalinos originados por el carbonato sódico y los buenos resultados conseguidos en la valoración del $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ (6), único precedente de valoraciones con Sn (II) en este medio carbonatado.

Disponemos para ello de un valorador RADIOMETER tipo TTT 1, con electrodos de platino y de calomelanos.

Por consiguiente, se abordó este estudio, lo que exige un previo conocimiento del poder reductor del Sn (II) en medio alcalino para saber sus aplicaciones cuantitativas, de la estequiometría de los procesos y de la estabilidad de las disoluciones empleadas.

Como también pueden ejercerse reducciones sobre aniones oxidantes y otras sustancias no estudiadas en los ensayos precedentes, se incluyen éstas en el estudio que sigue.

III

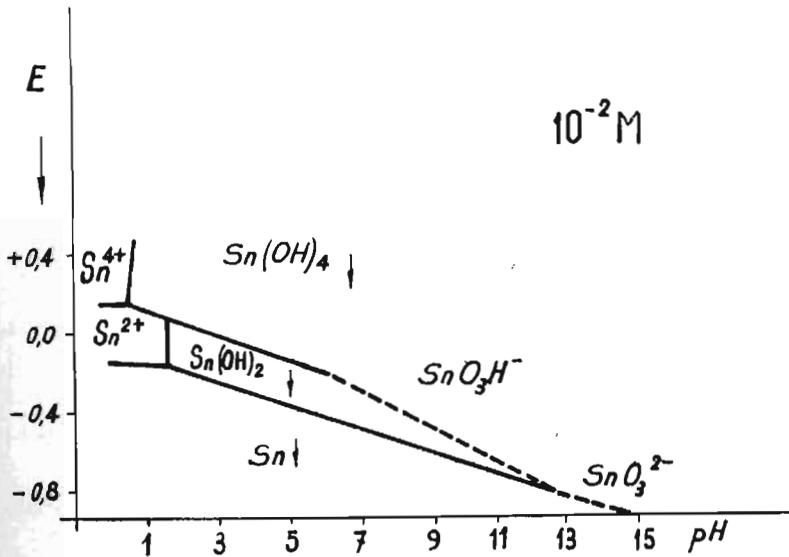
El Sn (II) COMO REDUCTOR EN MEDIO ALCALINO

Ya hemos indicado varias veces que el Sn (II) es más reductor en medio alcalino y que en este hecho, sobradamente conocido, se basan algunas reacciones muy útiles, como es, por ejemplo, la identificación del Bi (III) por el estannito sódico.

La fig. 2, tomada de Charlot (14), representa un diagrama de los valores que toman los potenciales del sistema Sn (IV) / Sn (II) en función del pH del medio.

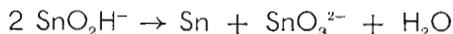
*Potenciales del sistema
Sn(IV)/Sn(II) en función del pH.*

Fig. 2



Se observa en dicho diagrama que el SnO_2H^- , que existe de una manera incipiente en las proximidades de pH 7, puede oxidarse ya a ese pH a SnO_3H^- , si bien, como es natural, la disolución total del $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sólo se logrará a alcalinidades mayores, en las proximidades de pH 13, conforme indica el diagrama, y la oxidación se verá favorecida con la alcalinidad.

También se desprende del mismo diagrama que a alcalinidades elevadas el ión estannito es inestable y puede dismutarse originando precipitado negro de estaño elemental, según la reacción



Precisamente a esta inestabilidad del estannito se debe el hecho de que no puedan ser aprovechadas para reducciones cuantitativas las magníficas propiedades reductoras del estannito en medios alcalinos fuertes y que las tentativas de esta valoración, como haremos constar más adelante, no dieran resultados satisfactorios.

Puede establecerse una relación matemática entre los valores del pH y el potencial que demuestra que éste último toma valores más bajos al aumentar el pH.

Aplicando la ley de Nernst a la ecuación



que, posiblemente, es la que tenga lugar a alcalinidades no muy altas, como han de ser las originadas por la hidrólisis del carbonato sódico, resulta:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(\text{SnO}_3\text{H}^-)}{(\text{SnO}_2\text{H}^-) (\text{OH}^-)^2}$$

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log (\text{SnO}_3\text{H}^-) - \frac{0,06}{2} \log (\text{SnO}_2\text{H}^-) -$$

$$- \frac{0,06}{2} 2 \log (\text{OH}^-)$$

$$E = E_0 + 0,03 \log (\text{SnO}_3\text{H}^-) - 0,03 \log (\text{SnO}_2\text{H}^-) +$$

$$+ 0,06 (14 - \text{pH})$$

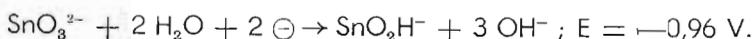
$$E = E_0 + 0,03 \log (\text{SnO}_3\text{H}^-) - 0,03 \log (\text{SnO}_2\text{H}^-) + 0,84 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E = E'_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(\text{SnO}_3\text{H}^-)}{(\text{SnO}_2\text{H}^-)} - 0,06 \text{ pH},$$

$$\text{siendo } E'_0 = E_0 + 0,84$$

donde se ve que el pH actúa como sustractivo disminuyendo, en consecuencia, el potencial cuando el pH aumenta.

En el texto de Charlot y Gauguin (15) se encuentran los siguientes valores de los potenciales normales para los dos sistemas del estaño en medio alcalino.



Aunque ligeramente, el potencial del primer sistema es superior (en valores positivos) al del segundo, por lo que se puede cumplir la condición para que tenga lugar la dismutación del estannito, es decir, que "el valor del potencial del sistema ión dismutable / forma reducida, sea superior al valor del potencial del sistema ión dismutable / forma oxidada" (16).

Es evidente que un exceso de OH^- provoca un distanciamiento en los valores de ambos potenciales dando lugar, en consecuencia, a la dismutación, mientras que a alcalinidades bajas, por ejemplo, en las disoluciones de carbonato sódico en que trabajamos, la estabilidad del estannito es mayor.

En la Tabla IV, tomada de W. M. Latimer, en "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions", 2 th. Ed. Prentice Hall Inc. New York, 1952, y tomados los valores de los potenciales que en ella figuran con signo contrario para adaptarnos a la costumbre generalizada en Europa, se consignan los potenciales de diversos sistemas, en medio alcalino y que por ser más bajos que los del sistema Sn (IV) / Sn (II) pueden, en principio, ser reducidos por el estannito.

De la misma se deduce la posibilidad de numerosas reducciones, la mayoría de las cuales han sido confirmadas ya por los

TABLA IV

Potenciales de oxidación normales en disolución alcalina a 25° C.

	P A R	E ₀ volts.
Sn(II)/Sn(IV)	$\text{SnO}_3\text{H}^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}$	- 0.93
Te ⁰ /Te(IV)	$\text{Te} + 6\text{OH}^- = \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	- 0.57
Bi ⁰ /Bi(III)	$2\text{Bi} + 6\text{OH}^- = \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}$	- 0.46
Se ⁰ /Se(IV)	$\text{Se} + 6\text{OH}^- = \text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	- 0.366
Cu ⁰ /Cu(I)	$2\text{Cu} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	- 0.358
Cu ⁰ /Cu(II)	$\text{Cu} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$	- 0.258
Cr(III)/Cr(VI)	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}$	- 0.13
Cu(I)/Cu(II)	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$	- 0.08
Mn(II)/Mn(IV)	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	- 0.05
N(III)/N(V)	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	- 0.01
Se(IV)/Se(VI)	$\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.05
Hg ⁰ /Hg(II)	$\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.089
Co(II)/Co(III) (como amina)	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	+ 0.1
Hg ⁰ /Hg(I)	$2\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.123
Cl(III)/Cl(V)	$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.33
Ag ⁰ /Ag(I)	$2\text{Ag} + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.344
Cl(V)/Cl(VII)	$\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.36
Te(IV)/Te(VI)	$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.4
O ²⁻ /O ⁰	$4\text{OH}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	+ 0.401
Mn(IV)/Mn(VI)	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.60
Cl(I)/Cl(III)	$\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.66
Br(-I)/Br(I)	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^- = \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.76
O(-II)/O(-I)	$3\text{OH}^- = \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.88
Cl(-I)/Cl(I)	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	+ 0.89

ensayos consignados en el epígrafe II de esta Memoria y que figuran resumidos en las consecuencias a la Tabla I.

Además de los cationes ensayados en el epígrafe II, se han comprobado también, añadiendo cloruro estannoso a una solución 0,5 M de carbonato sódico que contiene disueltos los productos a ensayar, que el Sn (II) reduce a los siguientes compuestos:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	se reduce a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
CrO_4^{2-}	se reduce a $\text{Cr}(\text{III})$
MnO_4^-	se reduce a MnO_2
H_2O_2	se reduce a H_2O
ClO^-	se reduce a Cl^-
BrO^-	se reduce a Br^-
IO^-	se reduce a I^-

Sin embargo, los aniones IO_3^- , BrO_3^- y ClO_3^- , que son reducidos en medio ácido por el Sn (II) y que los dos primeros se utilizan para la valoración de las disoluciones clorhídricas de Sn (II), no son afectados con carbonato sódico, lo que, de otra parte, es natural dado el descenso del poder oxidante que dichos aniones experimentan en medio alcalino.

IV

ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE Cl_2Sn .

Es bien sabido que las disoluciones de cloruro estannoso se conservan mal por la lenta oxidación que experimentan debida al oxígeno atmosférico.

Este es un hecho natural, teniendo en cuenta las diferencias de potencial entre ambos sistemas, como puede verse en la Tabla IV.

La oxidación se verifica de acuerdo con las siguientes ecuaciones; en medio ácido:



y en medio alcalino



Según Miyamoto (18) la velocidad de oxidación en medio ácido es máxima para una normalidad en ácido igual a 0,25 N y, en medio básico, para una normalidad igual a 0, 2 N.

Filson y Walton (19) comprueban que la velocidad de oxidación crece con la concentración de iones hidrógeno entre $\text{pH} = 0,2$ y $\text{pH} = -0,25$.

Según Lachman y Tompkins (20) la velocidad de oxidación en medio clorhídrico es proporcional a la presión parcial de oxígeno y a la raíz cuadrada de la concentración en Cl_3SnH .

Varios investigadores han tratado de conservar las disoluciones de cloruro estannoso utilizando diferentes métodos.

La adición de estaño metálico es lógico que no sirva cuando se ha de emplear esta disolución como agente reductimétrico en valoraciones.

Se han propuesto muchas formas de conservar una disolución standard del reactivo en atmósfera de gas inerte. Parece ser que la más efectiva es la propuesta por Z. G. Szabó y E. Sugár (21) que utilizan atmósfera de CO_2 . Los autores estudian la oxidación del reactivo en función del tiempo, encontrando que, una vez estabilizada la disolución, el factor de la misma permanece prácticamente invariable y no se precisa una comprobación diaria del mismo.

La figura 3 muestra el dispositivo utilizado en este trabajo cuando hemos trabajado con cloruro estannoso en disolución clorhídrica.

Recientemente, Halina Basinska y Wieslaw Richcik (22) encuentran que soluciones de cloruro estannoso fuertemente acidificadas con clorhídrico son sólo débilmente susceptibles a la acción del oxígeno atmosférico y que no experimentan un apreciable cambio en la concentración de Sn (II). No hemos conseguido comprobar esta afirmación, aún trabajando a las concentraciones señaladas por los autores; las disoluciones de cloruro estannoso siguen siendo afectadas por el oxígeno atmosférico, tanto durante su conservación como en los propios procesos de valoración.

Por otra parte, la afirmación de estos autores está en discrepancia con antecedentes bibliográficos ya citados (19), según los cuales la velocidad de oxidación aumenta con la concentración de hidrogeniones y también con la concentración de halogenuros. Incluso Abel (23) sugiere una acción catalítica de los iones cloruro.

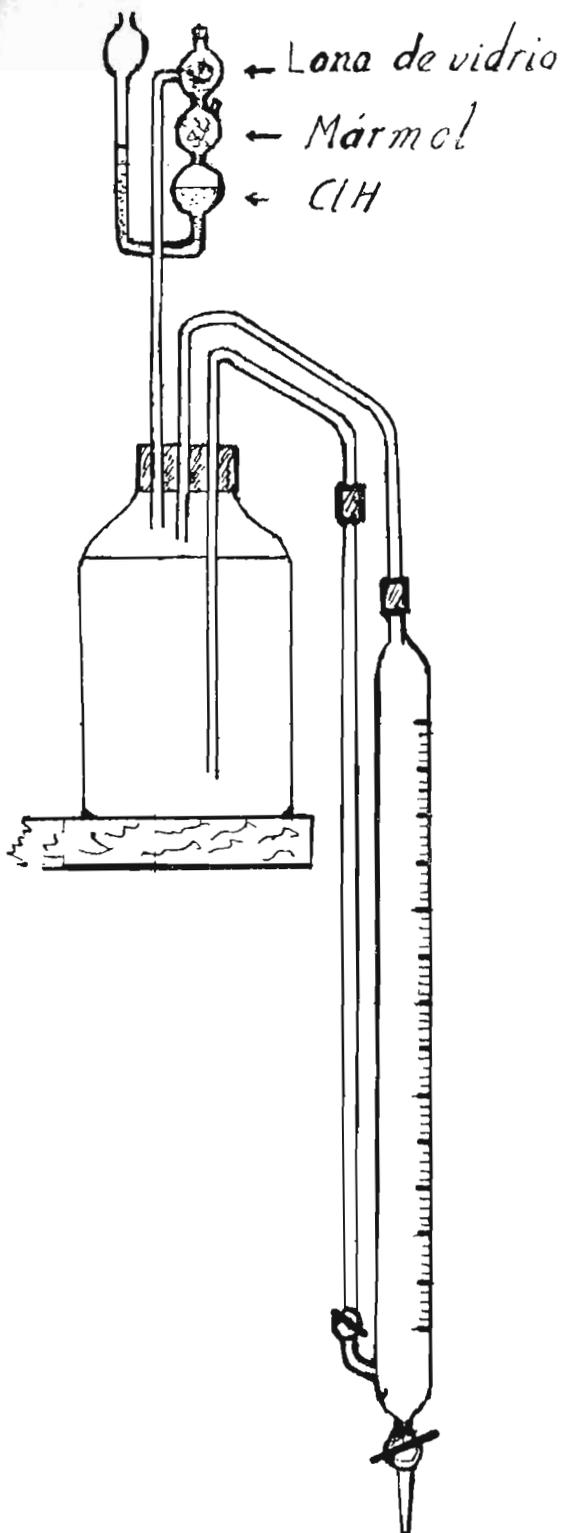


Fig. 3

Haring y Walton (24) encuentran que la temperatura tiene poco efecto en la oxidación del ión estannoso, porque si bien ella aumenta la velocidad de oxidación, modifica en sentido inverso la solubilidad del oxígeno en la solución. Los mismos autores comprueban que la luz, particularmente la ultravioleta, cataliza la oxidación.

Se han propuesto diversos catalizadores negativos de la oxidación: los azúcares, la glicerina, el arsenito de sodio y el ácido pícrico han sido utilizados por Haring y Walton (24) y las quinonas por Baker (25).

Las disoluciones de cloruro estannoso en ácido acético glacial han sido estudiadas por Shah (26), quien encuentra que el aire no interfiere en las determinaciones efectuadas con este reactivo. No hemos podido consultar el original de este trabajo. Tentativas realizadas en el laboratorio no proporcionaron resultados aceptables; la disolución es difícil, con marcada tendencia a la hidrólisis si el ácido acético no es muy puro. Por otra parte la excesiva acidez de la disolución es un obstáculo para las valoraciones que nosotros efectuamos en medio de carbonato sódico.

Hace pocos años Sletten y C. Bach (27) encontraron que la disolución de cloruro estannoso en glicerina conserva el reactivo, que ellos utilizaban para la determinación colorimétrica de ortofosfatos.

Basándose en este hecho, recientemente Henriksen (28) ha comprobado la estabilidad de las disoluciones de cloruro estannoso en glicerina y, mediante un análisis polarográfico, demuestra que al cabo de cinco meses pocos son los iones estannosos oxidados a estánnicos, por lo que, para la conservación del reactivo, no se precisa tomar precauciones para protegerle de la luz y del aire.

A la vista de este trabajo últimamente citado y a lo reciente de su publicación, preparamos una disolución 0,1 N de $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p. a.) en glicerina neutra bidestilada (p. a.). La disolución es lenta, pero se obtiene un líquido perfectamente claro. Sin embargo encontramos la dificultad de que fluye muy mal por las buretas debido a su viscosidad, por lo que hicimos unas pruebas de disolución en mezclas de glicerina y alcohol etílico absoluto. Tras

TABLA V

Tabla de potenciales y conductividades de cloruro estannoso 0,1 N. en disolución clorhídrica y en medio glicerina-etanol.

ACIDEZ	POTENCIAL EN mV. CONTRA E. S. C.			Conductividades en $K\Omega / cm^{-1}$
	de la disolución	En CO_3Na_2 0,5 M.	En sol. sat ^a de CO_3Na_2	
Disolución clorhídrica	+35 mV. (se estabiliza en + 10 mV.)	-390 mV. (se estabiliza en - 240 mV.)	-240 mV.	1
Disolución en glicerina-etanol	+55 mV. (se estabiliza en + 40 mV.)	-260 mV.	-270 mV.	1 8844

varias tentativas encontramos como mezcla más adecuada la de tres partes de glicerina y una de etanol. El cloruro estannoso se *disuelve bien en esta mezcla y las disoluciones son más manejables para efectuar volumetrías.*

Estas disoluciones tienen el pH indicado en la Tabla V.

En cuanto a sus propiedades reductoras presenta las mismas que las de las disoluciones clorhídricas.

En la misma Tabla se indican las propiedades que han de ser útiles en este trabajo, comparadas con las de las disoluciones clorhídricas.

En las valoraciones realizadas en este trabajo se han efectuado determinaciones paralelas con la disolución corriente de cloruro estannoso 0,1 N. en ClH y la de glicerina-etanol. Claro está, que en cada caso se ha comprobado previamente si el agente oxidante a valorar puede afectar a los grupos hidroxilados de los alcoholes y sólo se han continuado las experiencias cuando se ha visto que esta acción secundaria no tiene lugar.

Además de la inestabilidad del estannoso en medio alcalino, originada por su fácil oxidación por el oxígeno atmosférico y la dismutación en estaño metálico y Sn (IV) cuando los medios son muy alcalinos, es también conocido el hecho de la descomposición espontánea del estannito en disoluciones diluídas de hidróxidos fuertes para originar un precipitado gris de óxido de estaño, según la ecuación:



descomposición que viene acentuada por la temperatura.

En disoluciones de carbonato sódico, esta descomposición no tiene lugar ni aún a la temperatura de ebullición. Este hecho sugiere que la estructura del estannito que se ha formado en el carbonato sódico sea distinta a la que tiene lugar en disoluciones de álcalis fuertes. En la bibliografía no se encuentra una concordancia respecto a la constitución de los citados estannitos.

Posiblemente, se origina un estannito de fórmula $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, cuyas disoluciones son estables aún a la ebullición (29).

Interesa, para efectos de aplicaciones cuantitativas, saber cuál es la cantidad de cloruro estannoso que puede disolverse en disoluciones de carbonato sódico y hasta qué punto es estable el Sn (II) en las citadas disoluciones.

Ensayos hechos con disoluciones de carbonato sódico de diversas concentraciones y a diversas temperaturas demostraron que la solubilidad aumenta con la temperatura y con la concentración. En el caso más favorable, disolución saturada de carbonato sódico a la temperatura de ebullición, la cantidad máxima de cloruro estannoso disuelto sin que se origine precipitado, ni siquiera después de enfriar, es aproximadamente 0,01 N. en $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En estas disoluciones el cloruro estannoso se oxida muy lentamente al aire en la primera hora, pero una vez iniciada la oxidación, ésta prospera con mayor velocidad y, al cabo de dos días, no existe Sn (II) en la disolución.

PARTE SEGUNDA

I

VALORACIONES CUANTITATIVAS

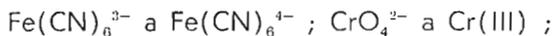
En la primera parte de esta Memoria hemos visto que, en presencia de carbonato sódico, el Sn (II) puede reducir a varias sustancias precipitando unas o pasando otras a grados de valencia inferiores.

Hacemos aquí un resumen de las reducciones que, en principio, pueden ser empleadas para valoraciones cuantitativas.

A.—Son reducidas al estado elemental las disoluciones de Ag (I), Hg (I), Hg (II), Bi (III), Au (III), Se (IV) y Te (IV). (No se han ensayado por no disponer de ellos, iones del Pt y familia).

B.—Es reducida a Cu_2O , en caliente, la disolución de Cu (II).

C.—Son reducidos a grados de valencia inferior los siguientes iones:



Con todas estas reacciones posibles se ha efectuado un estudio potenciométrico previo para ver las posibilidades de aplica-

ción a la valoración cuantitativa de los respectivos iones, una vez comprobada la ausencia de antecedentes bibliográficos en cuanto a la valoración en el medio en que trabajamos.

Después de estos ensayos preliminares se han escogido para un estudio más completo, exhaustivo en lo posible, aquellas reducciones que en dichos ensayos se ha visto que pueden dar lugar a procedimientos analíticos sencillos o que sean de mayor utilidad práctica que los precedentes. Esto no quiere decir que otras reducciones no puedan ser útiles desde el punto de vista cuantitativo, sino que, en principio, parece deducirse de su comportamiento potenciométrico que la puesta a punto de un procedimiento de valoración iba a ser laboriosa o requerir condiciones operativas complicadas, o iba a ser poco útil desde el punto de vista práctico.

Mas adelante se consignarán las razones por las que se escogen unas reducciones y se rechazan otras.

Y como se van a seguir ya procedimientos cuantitativos, ello exige disponer de disoluciones de cloruro estannoso exactamente valoradas.

II

PREPARACION Y VALORACION DE UNA DISOLUCION 0,1 N DE CLORURO ESTANOSO

Se han preparado dos tipos de disoluciones: Una, la A), en medio clorhídrico; otra, la B), en una mezcla de tres partes de glicerina pura bidestilada y una de etanol absoluto; ambas a partir de la sal bihidratada $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, pura para análisis.

Para preparar la disolución A), se disuelve la cantidad teórica del producto en ácido clorhídrico concentrado, calentando ligeramente y se diluye al volumen requerido con agua previamente hervida de tal manera que la disolución quede aproximadamente 3 N respecto al ácido clorhídrico.

Para obtener la disolución B), la cantidad teórica de la sal se añade a 750 ml. de glicerina pura bidestilada (para análisis), en

frío, y se deja estar hasta disolución completa, en lo que se invierte aproximadamente una hora. No conviene agitar porque las burbujas de aire quedan fuertemente retenidas y pueden oxidar parte del Sn (II) que queda en su entorno. Se completa el volumen con alcohol etílico y se homogeneiza la mezcla.

VALORACION DE LAS DISOLUCIONES

La solución A) se deja estar dos días para su estabilización antes de proceder a la valoración de la misma.

Esta se ha efectuado por los procedimientos siguientes:

a) Mediante iodato potásico como sustancia tipo primario, empleando almidón como indicador del punto final (30). La valoración se lleva a efecto en presencia de abundante ClH; el almidón se adiciona cuando la disolución toma un color amarillo débil y el punto final se alcanza cuando desaparece el color azul por formación del ClI a partir del iodo inicialmente liberado por la acción del iodato sobre el ioduro originado en la valoración.

b) Con dicromato potásico tipo primario, con difenilamina como indicador, siguiendo las instrucciones de Szabó y Sugár (31).

c) Con ferricianuro potásico 0,1 N, preparado a partir de la sal pura de Merck para análisis, secado a 110° C, ya que el ferricianuro potásico es tipo primario. Sin embargo, se comprobó su factor por iodometría en presencia de SO_4Zn y almidón como indicador (32), resultando ser 0,1000 N exacto. La valoración del cloruro estannoso con este ferricianuro se ha hecho según las indicaciones de Szabó y Sugar (21) y también según Basinska y Richcik (22) con o-dianisidina como indicador.

En general se han obtenido concordancias en el factor; sin embargo, nos parece más seguras las valoraciones con iodato potásico y con ferricianuro según Szabó y Sugár.

Las soluciones se conservan en el dispositivo de la figura 3 y el factor se comprueba periódicamente, observándose que disminuye con el tiempo, si bien más lentamente que en el medio ambiente.

La solución B) no puede ser valorada por los dos primeros métodos por la posible acción de los oxidantes sobre el disolvente.

El mejor método de valoración de esta disolución es su contraste con el ferricianuro potásico en medio alcalino de carbonato sódico ya que en este medio, y en frío, el ión ferricianuro no actúa sobre la mezcla de glicerina y alcohol etílico.

El ferricianuro potásico a su vez, ha sido valorado por iodometría y con el cloruro estannoso en solución A). De esta manera se obtiene una correlación entre ambas disoluciones y las sustancias tipo primario que han servido para valorar la solución A).

En esta solución se comprueba el factor periódicamente comprobando que su concentración en Sn (II) permanece invariable, si se conserva en frascos bien tapados y de color topacio, incluso durante dos meses.

Se prueba potenciométricamente, con electrodos de platino como indicador y de calomelanos saturado, como referencia, el comportamiento de cada una de estas dos disoluciones frente a las siguientes 0,1 N, adicionadas a otra de carbonato sódico saturado, añadiendo cuando se considera necesario, agentes complejantes adecuados para evitar la formación de precipitado del catión a valorar en el carbonato.

1. **(NO₃)₃ Bi 0,1 N.**—Aún cuando en la parte primera de esta Memoria se ha visto que la reducción del Bi (III) por el Sn (II) no era total en disolución de carbonato sódico 0,5 M, porque siempre se encontraba Bi (III) en los extractos sódicos, en soluciones saturadas de carbonato sódico la precipitación es completa.

Se ensayó la valoración en presencia de tartratos, citratos y AEDT como agentes formadores de complejos con Bi (III). Los fluoruros y oxalatos no evitan la precipitación del Bi (III) con el carbonato.

En cada uno de los casos ensayados no se observaron cambios regulares en el potencial. Por lo regular, éste experimenta un cambio brusco con las primeras adiciones de Sn (II) y luego fluctúa irregularmente con descensos y subidas que no corresponden a la adición del reactivo. Hemos comprobado una gran tendencia del bismuto metálico precipitado a adherirse al elec-

trodo de platino, lo que puede falsear las indicaciones. No se han visto saltos definidos de potencial en las proximidades del punto final. Por estas razones se abandona el método.

2. **NO₃Ag 0,1 N.**—Se mantiene el Ag⁺ en disolución por formación del complejo amoniacal. Con las primeras gotas de Sn (II) se inicia la precipitación de plata metálica, primero coloide de color amarillo pardo, y luego negro, floculando el precipitado. Se observa en las proximidades de la equivalencia un salto de potencial de unos 300 mV. (de + 40 a — 250 mV.), pero el potencial es inconstante y tiende a recuperar valores positivos cuando desciende mucho.

Operando en atmósfera de CO₂, se obtienen mejores valores y las variaciones del potencial son más regulares.

De otra parte, no disponíamos de electrodos indicadores de plata, que seguramente, serían más apropiados.

Debido a esto y que el procedimiento, caso de ponerlo a punto, no iba a mejorar otros métodos de valoración de la plata, nos obligan a dejar este proceso como mera tentativa.

3.—**Cl₃Au 0,1 N.**—En gran exceso de carbonato sódico el Au (III) permanece en solución. El Sn (II) precipita de inmediato oro metálico de éstas disoluciones. No se encuentra, sin embargo, salto de potencial definido, ni cambios regulares en los valores del potencial.

Posiblemente la valoración cuantitativa por método potenciométrico pueda conseguirse con electrodo indicador de oro, del qua no se dispone en el laboratorio.

4.—**Telurito potásico 0,1 N.**—Estas soluciones precipitan totalmente telurio elemental, negro, con Sn (II). No ha sido posible establecer una determinación de punto final mediante el sistema potenciométrico ya que el potencial adquiere pronto valores muy negativos y la presencia del oxígeno atmosférico interfiere seriamente.

5. No se han estudiado, desde este punto de vista, las disoluciones de Cu (II) y Se (IV) porque las respectivas reduc-

ciones tienen lugar en caliente, prácticamente a la temperatura de ebullición, lo que hace el proceso poco práctico desde el punto de vista cuantitativo.

Las determinaciones cuantitativas del Hg (II) y de sus complejos han sido estudiadas ya por S. Arribas y R. Moro (7).

6.—Permanganato potásico 0,1 N.—Estas disoluciones son reducidas con precipitación de MnO_2 hidratado, pardo. Potenciométricamente se prueba una variación paulatina en los valores del potencial con un salto de este de + 400 a + 280 mV. en las proximidades del punto de equivalencia con 0,1 ml. de Sn (II).

No obstante, no se tienen resultados reproducibles al variar la cantidad de permanganato. Posiblemente se formen diversos manganitos que influyen en el proceso de valoración.

Se efectuaron varias tentativas de valoración en presencia de pirofosfato sódico, oxalato sódico y fluoruro sódico para evitar la precipitación de compuestos del Mn (IV). Efectivamente en presencia de estas sustancias el Mn (VII) es reducido a Mn (III) si bien lentamente y con paso parcial a Mn (IV) con aparición de color pardo, que lentamente se decolora. Debido a esta reducción simultánea a grados de oxidación diferentes las variaciones de potencial son inconstantes.

7.—Hipoclorito sódico 0,1 N.—Estas disoluciones se reducen a Cl^- fácilmente por el Sn (II) en la alcalinidad proporcionada por el carbonato sódico. La valoración potenciométrica demuestra que, contrariamente a lo que sería de esperar, el potencial sube con las primeras adiciones de Sn (II), para descender después y originar un salto de potencial de unos 400 mV. (de + 375 a — 15 mV.) en las proximidades del punto de la equivalencia.

La presencia del cloro libre en las disoluciones de hipoclorito utilizadas, quizás justifique las oscilaciones del potencial y el que no tuviésemos valores reproducibles.

De otra parte en la valoración de estas disoluciones sólo podíamos emplear las disoluciones clorhídricas de Sn (II), ya que con las preparadas en etanol-glicerina el hipoclorito oxida también al disolvente.

Se hicieron tentativas con disoluciones de hipoclorito cálcico y con otras de cloramina T, para evitar la presencia del cloro libre, pero no encontramos resultados satisfactorios.

8. Se encontraron, sin embargo, muy buenos resultados, en principio, con disoluciones de ferricianuro potásico y de dicromato potásico, por lo que se escogieron estos oxidantes para hacer un estudio completo de su valoración con el Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico teniendo en cuenta las distintas variables que pueden afectar al procedimiento.

Por otra parte, siendo tanto el ferricianuro como el dicromato sustancias tipo primario y la utilidad práctica de estas valoraciones efectiva, por el hecho de que tanto en un caso como en el otro estos iones pueden encontrarse en disoluciones alcalinas, se justifica también el interés puesto en este estudio.

En los epígrafes que siguen se exponen tanto los antecedentes bibliográficos como las experiencias realizadas y los resultados encontrados.

III

VALORACION DEL ION FERRICIANURO

En medio alcalino son escasos los agentes oxidantes que pueden ser utilizados para volumetrías, ya que es sabido que los aniones oxidantes procedentes de los oxiácidos tienen su potencial redox muy disminuído a pH altos perdiendo así su carácter oxidante y no siendo utilizables para volumetrías.

El potencial del sistema ferri/ferrocianuro, de acuerdo con la Ley de Nernst, debería ser independiente del pH ya que los iones H^+ no entran a formar parte de las formas oxidada o reducida. Y en efecto, esto sucede para valores de pH comprendidos entre 4 y 13 en que el potencial normal del sistema permanece sensiblemente igual a 0,40 V. Pero para valores de pH superiores o inferiores a los indicados, hay un aumento del potencial positivo, más acentuado en la región ácida, llegando a un valor de 0,72 V. a $pH = 0$ y de 0,52 V. en solución de NaOH 5M.

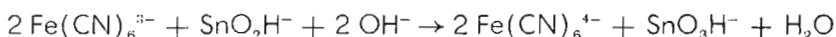
El hecho de que aumente el poder oxidante del ferricianuro en medio ácido parece que es debido a que el ácido ferrocianhídrico es más débil que el ferricianhídrico y, al aumentar la acidez, desaparecen más rápidamente los iones ferrocianhídrico, lo que motiva un aumento en la relación $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y, por consiguiente, también se produce un aumento del potencial de acuerdo con la ecuación de Nernst

$$E = E_0 + 0,06 \log \frac{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$$

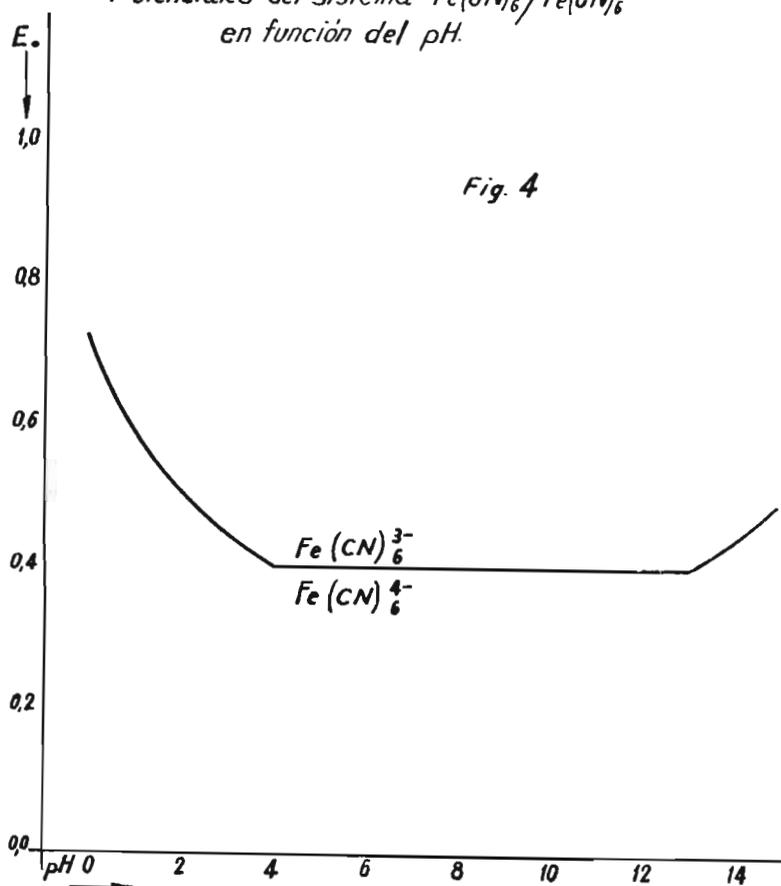
El incremento del poder oxidante del ferricianuro en medios alcalinos, que son aquellos en los que vamos a trabajar, es un hecho bien conocido de antiguo. Lewis y Sargen (33), F. Müller (34), I. M. Kolthoff (35), C. del Fresno y L. Valdés (36), Willard y Manalo (37), y Charlot (38), lo citan en sus trabajos.

Posiblemente este aumento del poder oxidante del ferricianuro obedezca a una disminución mayor en la concentración del ión ferrocianuro al aumentar la alcalinidad, retrogradándose la disociación de la sal correspondiente más rápidamente que la del ferricianuro.

La figura 4 representa el diagrama de las variaciones del potencial en función del pH del sistema ferri/ferrocianuro que, comparado con el del Sn (IV) / Sn (II) de la figura 2, se observa que a pH \approx 12, que es el que nos proporcionan las disoluciones de carbonato sódico, hay una suficiente diferencia numérica en el valor de los mismos para que, en principio, sea cuantitativa la reacción siguiente:



Potenciales del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
 en función del pH.



ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El ferricianuro potásico en diferentes medios alcalinos se ha empleado desde muy antiguo en la valoración de sales de As (III), Sb (III), Sn (II), Cr (III), Cd (II), Ni (II), Mn(II), Ce (III), Tl (I), V (IV), Hg (I), diversos compuestos de azufre, H_2O_2 , azúcares, formaldehído, sulfato de hidracina y otros compuestos orgánicos (39), (40), (41), (42).

En la mayor parte de estas determinaciones los autores no hacen una valoración directa, sino que el ferrocianuro formado en la reducción se determina posteriormente por permanganimetría en medio ácido, según el sistema clásico, o con sulfato cérico.

Cuando se ha intentado una valoración directa, el punto final se ha determinado potenciométricamente (36), (43), (44), (45). Algunos autores han propuesto algunos indicadores para detectar el punto final; el sulfato ferroso ha sido indicado para la valoración de hidrosulfitos (46). El ácido pícrico y el azul de metileno en la de ferricianuros con azúcar (47). La dimetilglioxima ferrosa ha sido empleada por Charlot (48) en la valoración de sulfuros e hidrosulfitos. H. Willard y D. G. Manalo (37) sugieren la utilización de diversos derivados de la difenilamina como indicadores en medio alcalino.

C. del Fresno y L. Valdés (36) proponen el sulfato de vanadilo para la valoración del ferricianuro en medio alcalino fuerte y en ausencia de aire. C. del Fresno y Mairlot (49) utilizan también el sulfato de vanadilo para la simultánea valoración de ferricianuros y cromatos.

F. L. Hahn (50) reducen con una sal crómica en solución concentrada de NaOH catalizando la reacción con sulfato talioso. P. Dickens y G. Maassen (51) reducen con nitrato de cobalto en solución reguladora amoníaco-cloruro amónico.

H. Willard y D. G. Manalo (37) utilizan el peróxido de hidrógeno en medio básico 3 M de NaOH y a 80°C ó 90°C.

Más recientemente M. G. Bapat y S. V. Tatwawadi (52) valoran con ferricianuro As (III), SeO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ e hidracina espectrofotométricamente en presencia de tetróxido de osmio como catalizador.

B. R. Sant (53) determina hidracina en presencia de sulfato de cinc, hidroxilamina y nitritos en medios débilmente alcalinos.

F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas (54), (55) valoran en medio alcalino fuerte el ión ferricianuro con soluciones de perclorato mercurioso en presencia de ioduro potásico.

F. Lucena y Sánchez (56) efectúan una valoración directa del ión ferricianuro con perclorato mercurioso en presencia de tiocianatos encontrando buenos valores en medios de carbonato sódico.

Suseela Ba Saut (57) encuentra que el ácido ósmico cataliza la reacción del ferricianuro con sulfato de hidracina y As (III) pudiendo valorarse estas sustancias en medio alcalino fuerte y a la temperatura ambiente.

S. V. Tatwawadi (58) determina vanadio con ferricianuro y a la inversa, en medio alcalino, empleando un método fotométrico para la apreciación del punto final.

V. D. Anand (59) valora potenciométricamente, en medio alcalino, soluciones diluídas de cobalto con ferricianuro potásico. L. Erley y colaboradores (60), (61), (62), (63), determinan ferricianuros en medio de bicarbonato sódico con ácido ascórbico y dicloroindofenol como indicador y otros agentes oxidantes por valoración indirecta, previa oxidación del ferrocianuro.

F. Solymósi y colaboradores (64), (65), estudian el efecto catalítico del tetróxido de osmio en las oxidaciones del ferricianuro y de otros agentes oxidantes en medios alcalinos fuertes.

En trabajos de publicación reciente, Mitsuo Kiboku (66) emplea el ferricianuro potásico en medio alcalino para valorar directamente sulfuros y Sn (II) y para valoración indirecta del As (III) y Sb (III).

En cuanto a la valoración del Sn (II) en medio alcalino con ión ferricianuro, posiblemente fuera Palmer (42) el primero que intentó efectuar esta valoración en medio de NaOH concentrado con un exceso de ferricianuro, valorando luego con permanganato potásico el ferrocianuro formado. Opera fuera del contacto del aire.

Posteriormente C. del Fresno y L. Valdés (67) estudian el mismo proceso potenciométricamente, encontrando, en el caso del Sn (II) dificultades derivadas de la fácil oxidación del Sn (II) por el aire —trabajan en atmósfera inerte— y de la dismutación del estannito a las alcalinidades fuertes en que se verifica la oxidación.

Posiblemente, debido a estas dificultades, se justifique el hecho de que haya una laguna en la bibliografía desde 1929 en el trabajo de Del Fresno y colaboradores hasta 1963 en que se publica el del japonés Mitsuo Kiboku (66) que utiliza el ferricianuro en medio alcalino débil y en presencia de pirofosfato y trifosfato sódicos para valorar Sn (II).

Dada la similitud del trabajo japonés con nuestra investigación y aunque la cita en el Anal. Abstr. nos fue conocida cuando ya estaban nuestras experiencias bastante avanzadas, pedimos al autor una separata con ruego de su versión inglesa. Desgraciadamente nos la remitió en japonés y no hemos encontrado posibilidades de su traducción.

Del resumen inglés del trabajo citado, se infiere que valora el Sn (II) directamente con ferricianuro 0,1 N a pH 11 — 12,5 en presencia de $P_2O_7Na_4$ ó $P_3O_{10}Na_5$, probablemente como complejo para evitar la precipitación de hidróxidos o sales básicas de estaño.

Emplea cacotelina como indicador y encuentra, en concordancia con nuestras experiencias, que el Sn (II) a dicho pH es estable unos diez minutos sin que exista dismutación del mismo.

Hemos repetido, en lo que nos era conocido, el método propuesto por el autor japonés sin encontrar puntos de viraje en la cacotelina, lo que de otra parte era de suponer ya que dicho indicador necesita medios ácidos para su reducción por el Sn (II): posiblemente lo emplease como indicador externo, lo que hace el método poco práctico.

Tampoco, a nuestro entender, es necesario el uso del pirofosfato si la valoración se **hace a la inversa** (ferricianuro con Sn (II)) porque el punto final se alcanza sin precipitación alguna operando a la temperatura ambiente.

ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO

Hemos seguido el curso de la valoración potenciométrica empleando un valorador RADIOMETER tipo TTT 1, con electrodo de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia, para ver la influencia de las distintas variables y establecer el método más exacto.

Empleamos las siguientes disoluciones:

Ferricianuro potásico 0,1 N.—Preparada a partir de la sal pura, para análisis, de Merck. Aún cuando algunos autores (68) y (69) señalan que puede emplearse como sustancia tipo, previamente seco a 100°C, se ha valorado iodométricamente en presencia de sulfato de cinc, como ya hemos señalado antes, encontrando un factor igual a 1,000.

Cloruro estannoso 0,1 N.—Valorado en los dos tipos de disoluciones: clorhídrica (solución A), de factor 0'845) y en glicerina-etanol (solución B), de factor 0'897).

Carbonato de sodio, en solución 0,5 M y a saturación en agua previamente hervida.

PROCEDIMIENTO

A volúmenes variables de la solución de ferricianuro recogidos en un matraz de erlenmeyer de cuello ancho, se añaden unos 50 ml. de la solución de carbonato sódico y se valora potenciométricamente con las disoluciones de cloruro, agitando mecánicamente.

Se observa un salto de potencial para 0,1 ml. de la solución de cloruro estannoso de unos 200 mV. (desde unos 130 a -60 mV.).

En sucesivas valoraciones se han estudiado la influencia del carbonato sódico, la del oxígeno atmosférico, la concentración del ferricianuro y las diferencias existentes entre las soluciones A) y B).

a) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL CARBONATO SODICO.

C. del Fresno y L. Valdés (67) destacan que la reacción entre el ferricianuro y el Sn (II), en los medios alcalinos fuertes en que trabajan, va mejor a concentraciones de hidróxido potásico no muy elevadas y en frío, ya que a alcalinidades fuertes o en caliente puede haber dismutación o se encuentran valores inconsistentes en el potencial.

Mitsuo Kiboku (66) valora el Sn (II) con el ferricianuro a pH 11 — 12,5 y en presencia de pirofosfatos, como ya hemos dicho anteriormente.

En nuestras experiencias hemos efectuado valoraciones en presencia de concentraciones diversas de carbonato sódico encontrando que se tienen mejores resultados y saltos de potencial más definidos cuando las soluciones están saturadas de carbonato sódico. En soluciones más diluídas la reacción es lenta. Estos resultados están de acuerdo con los hallados por S. Arribas y R. Moro (7) en la valoración del $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ con Sn (II).

b) INFLUENCIA DEL OXIGENO ATMOSFERICO.

Ya hemos indicado que los bajos potenciales que toma el sistema Sn (IV) / Sn (II) en medio alcalino hacen que el oxígeno atmosférico pueda oxidar al Sn (II) con más facilidad que en medio ácido, facilidad que será tanto más acentuada cuanto más alcalino sea el medio. Debido a esta circunstancia, en los escasos antecedentes bibliográficos (42) (67) las valoraciones se efectúan en atmósfera inerte.

Como la alcalinidad proporcionada por el carbonato sódico no es muy elevada, la acción secundaria del aire se manifiesta en menor grado que operando en presencia de álcalis fuertes. De otra parte, adicionando el Sn (II) sobre el agente oxidante, y no a la inversa, se verificará de preferencia la reducción del oxidante y sólo en las proximidades del punto de equivalencia, cuando la concentración del oxidante a valorar sea escasa, es de temer esta acción secundaria del oxígeno atmosférico.

Además, ya se ha indicado en la primera parte de esta Memoria que en soluciones diluídas el Sn (II) puede permanecer cerca de una hora en medio de carbonato sódico sin oxidación apreciable.

No obstante y para tener la completa certeza de la no influencia del oxígeno atmosférico en el transcurso de la valoración, se han verificado algunas determinaciones haciendo pasar corriente de CO₂ por el matraz de valoración, encontrándose los mismos resultados que cuando no se adoptan estas precauciones.

Por otra parte, si se ha tenido la precaución de hervir el agua para preparar las disoluciones de carbonato sódico, el oxígeno disuelto se ha eliminado ya. Además, al caer las disoluciones de cloruro estannoso sobre la de carbonato sódico se produce CO₂ suficiente para garantizar la atmósfera inerte.

c) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL FERRICIANURO.

En la Tabla VI se indican los resultados encontrados con volúmenes variables de ferricianuro potásico 0,1 N.

La bondad de dichos resultados prueba que el método es aceptable para cualquier volumen de ferricianuro comprendido entre los utilizados en los análisis habituales.

TABLA VI

Soluciones:

1.—Ferricianuro potásico 0,1 N de $f = 1,000$.

2.—Cloruro estannoso, en glicerina-etanol 0,1 N de $f = 0,897$.

ml de ferricianuro 0,1 N puestos	ml. de Cl ₂ Sn 0,1 N $f=0.897$ gastados	ml. de ferricianuro 0,1 N encontrados	Error abs ^o .	Error rel ^o .	Diferencia %
5	5,60	5,02	0,02	0,004	0,40
10	11,15	10,00	—	—	—
15	16,75	15,02	0,02	0,0013	0,13
20	22,35	20,04	0,04	0,0020	0,20
25	27,90	25,03	0,03	0,0012	0,12
30	33,50	30,05	0,05	0,0016	0,16

d) DIFERENCIA ENTRE LAS DISOLUCIONES A) y B).

Hemos observado que las disoluciones clorhídricas, a pesar de mantenerse para su conservación en atmósfera de CO_2 en el dispositivo de la figura 3, se oxidan lentamente, lo que obliga a una comprobación periódica del factor y que, cuando su concentración disminuye, pierden reactividad en grado tal que no es justificable sólo por la disminución del contenido en Sn (II), hasta tal punto que, disoluciones conservadas unos veinte días dan unos valores de potencial inconstantes y la reacción ya no transcurre lo mismo que si la solución estuviese recientemente preparada. En contraste con estas soluciones recientes, las viejas reaccionan muy lentamente con el ferricianuro y las variaciones del potencial en las proximidades de la equivalencia son poco netas, lo que da cierto grado de incertidumbre al método.

Sin embargo, las disoluciones de glicerina-etanol, como ya se ha señalado en otro lugar, se conservan durante meses sin variación de su factor, con la única precaución de que los frascos se mantengan bien tapados y al abrigo de la luz en frascos de color topacio. Con estas disoluciones B), hemos obtenido siempre valores concordantes y reproducibles, aún cuando lleven bastante tiempo preparadas.

Estas diferencias en el comportamiento entre una y otra disoluciones hacen sospechar que, posiblemente, sea el catión Sn (VI) un inhibidor de la oxidación entre ferricianuro y Sn (II) cuando la concentración del ión Sn (IV) sobrepasa ciertos límites.

De acuerdo con los datos deducidos de los párrafos precedentes, se aconseja el siguiente procedimiento operatorio para la valoración del ión ferricianuro:

PROCEDIMIENTO

A unos 20 ml. del problema, en solución aproximadamente 0,1 N, dispuestos en matraz erlenmeyer de 250 ml., se añaden unos 150 ml. de solución saturada de carbonato sódico y un poco de carbonato sódico sólido. Se adiciona la disolución B) de cloruro estannoso agitando hasta desaparición total del color amarillo. Al final conviene ir lentamente.

Observación.—Si la glicerina utilizada en la preparación no es pura, la propia disolución del reactivo tiende a dar colores amarillentos y, en este caso, es necesaria la determinación potenciométrica del punto final.

En la Tabla VII y en la figura 5, respectivamente, se consiguan los valores encontrados y las variaciones del potencial en el transcurso de las volumetrías, observándose un marcado salto del potencial, de 195 mV. al rebasar el punto de equivalencia con 0,05 ml. del reductor.

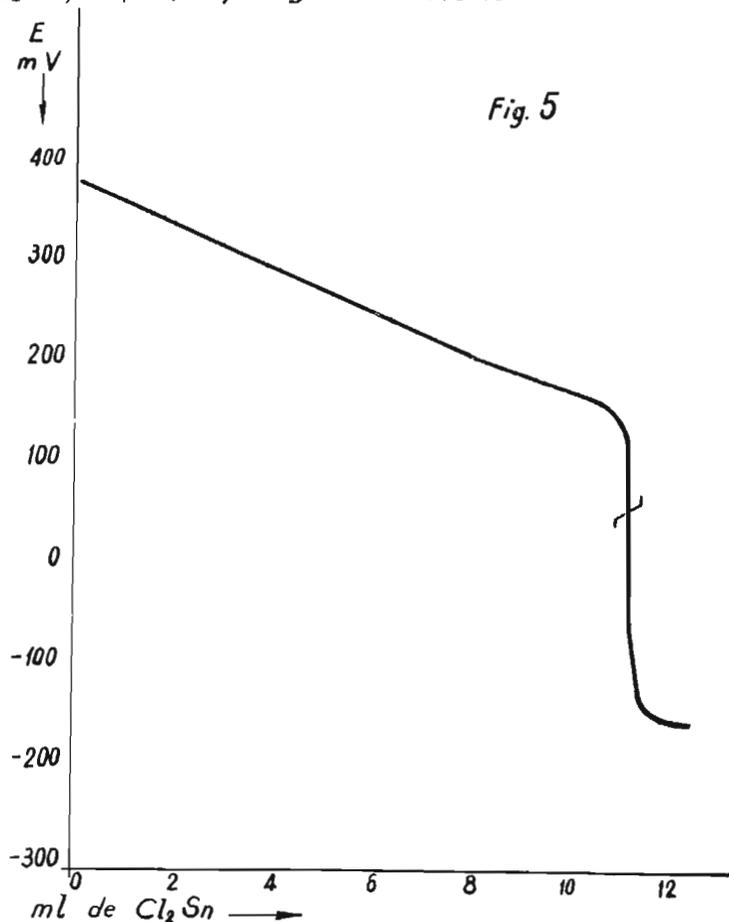
TABLA VII

Valoración de 10 ml. de ferricianuro potásico 0,1 N ($f = 1,000$) con cloruro estannoso, en glicerina-etanol, 0,1 N. ($f = 0,897$).

VARIACIONES DEL POTENCIAL

ml. de Cl_2Sn añadidos	Potencial en mV contra E.N.C.	$\Delta E / \Delta V$
0,00	+ 395	27,5
2,00	+ 340	22,5
4,00	+ 295	22,5
6,00	+ 250	20
8,00	+ 210	15
10,00	+ 180	20
10,50	+ 170	25
10,70	+ 165	30
10,80	+ 162	30
10,90	+ 159	40
11,00	+ 155	50
11,10	+ 150	300
11,15	+ 135	3.900 máx.
11,20	— 60	500
11,25	— 85	300
11,30	— 100	250
11,40	— 125	100
11,50	— 135	25
11,70	— 140	50
11,90	— 150	

Valoración de 10 ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,1N ($f=1000$) con Cl_2Sn 0,1N ($f=0,897$) en glicerina-etanol.



e) INFLUENCIA DEL pH.

Aún cuando ya vimos, al trabajar en medios de carbonato sódico, que la reacción sólo va bien cuando se opera con disoluciones saturadas de dicha sal y que se hacen más lentas a medida que la concentración de carbonato disminuye, por si es posible la valoración en otros valores de pH alcalinos hemos efectua-

do las siguientes tentativas de valoración, seguidas potenciométricamente:

1. **En disolución saturada de CO_3HNa** , $\text{pH} = 8,5$. Las oscilaciones del potencial son muy variables; no hay salto definido del mismo y la reacción es muy lenta.

2. **En solución reguladora $\text{CINH}_4/\text{NH}_4\text{OH}$** , $\text{pH} = 9$. Las variaciones del potencial son más constantes; se aprecia un salto de potencial de unos 200 mV. La decoloración del ferricianuro es completa, si bien se aprecia un enturbiamiento blanco, debido posiblemente a la precipitación del ferricianuro amónico. Se obtienen siempre valores altos en el consumo de cloruro estannoso.

3. **En solución de NH_4OH** , $\text{pH} = 11,3$. El salto de potencial es pequeño y se obtienen siempre valores excesivamente altos.

4.—**En disoluciones de NaOH de concentración diversa.**—Sólo se obtienen buenos resultados con disoluciones diluídas de NaOH de concentración 0,1 N o menores; a alcalinidades más fuertes, se obtienen resultados inconstantes que dependen, entre otras variables, de la velocidad de agitación. Es decir que, como era de esperar, a medida que aumenta la alcalinidad la acción del oxígeno atmosférico se pone más de manifiesto.

En resumen, el medio más idóneo es el de una disolución saturada de carbonato sódico, obteniéndose buenos resultados para valores de pH comprendidos entre 11,5 a 12

f) ENSAYO DE INDICADORES.

Aunque anteriormente ya hemos significado que el propio ferricianuro actúa de autoindicador perdiéndose el color amarillo y decolorándose la disolución en el punto de equivalencia justamente cuando salta el potencial, para el caso de disoluciones de glicerina en las que se tiende a tener un color amarillento porque esta no sea pura, o cuando se trata de valorar ferricianuro junto a otras sustancias coloreadas, o bien para el caso de disoluciones muy diluídas, hemos ensayado distintos indicadores por si se encuentra alguno que sustituya al potenciómetro como indicador del punto de equivalencia.

Es sabido que los indicadores redox utilizados en medio alcalino son escasos, porque o bien son difícilmente reversibles o la reversibilidad es lenta, o bien porque en general, el cambio de color se verifica a potenciales muy reductores, lo que obliga a utilizarlos fuera del contacto del aire.

S. Arribas (70) ensaya varios indicadores en la valoración de ferricianuros con perclorato mercurioso en medio fuertemente alcalino con hidróxido sódico y en presencia de ioduros, encontrando que sólo se obtienen buenos resultados con la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario, según recomendación Willard y Young (71).

Hemos hecho ensayos con este indicador observando que los resultados que se obtienen con él dependen fundamentalmente de la forma en que se ha realizado su preparación.

Entre los diversos métodos que la literatura describe para la preparación de la forma parcialmente oxidada del mencionado indicador nos ha dado los mejores resultados la siguiente, que incluye algunas modificaciones introducidas por nosotros:

A 0'320 g. de difenilaminsulfonato de bario disueltos en 100 ml. de agua se añaden unos ml. de disolución de sulfato sódico al 10 por 100 separando el sulfato de bario precipitado, por filtración.

Al filtrado se añaden 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se diluye con agua hasta unos 300 ml., añadiendo a continuación, poco a poco, 25 ml. de disolución de dicromato potásico 0,1 N y, después, 8 ml. de solución de sulfato ferroso 0,1 N.

La disolución obtenida, de intenso color verde, turbia, se deja en reposo durante una semana hasta que una porción del líquido que sobrenada apenas dé color al agregarla sobre 100 ml. de agua que contiene 2 ml. de dicromato potásico 0,1 N y 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado.

En este momento, se separa cuidadosamente el líquido, o mejor, se centrifuga vigorosamente cuidando no remover el precipitado verde decantado. Se purifica éste adicionando unos 300 ml. de agua y unos 15 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se deja reposar nuevamente el precipitado, separándose como antes el líquido que sobrenada.

Finalmente, se añaden unos 100 ml. de agua al precipitado y se agita intensamente hasta obtener una suspensión verde, que es la que se utiliza como indicador.

Los virajes logrados con este indicador son de color rojo en la forma oxidada, al incoloro en la forma reducida.

Conviene adicionar el indicador, unos 0,5 ml., poco antes de alcanzar el punto de equivalencia, lo que se aprecia por la atenuación del color amarillo del ferricianuro.

Recientemente se han propuesto otros indicadores redox para valoraciones en medio alcalino.

Concretamente, para la determinación de ferricianuros con V (IV) se ha descrito el 3-3' dimetoxibencidina N - N' -di - o - ácido benzóico (REDOXAL) (72). No hemos podido conseguir este indicador.

El azul de variamina y sus derivados han sido ampliamente estudiados en los últimos años como indicadores redox en distintos medios. L. Erdey (73) hace una revisión de su empleo en distintos casos y, recientemente, el mismo autor y colaboradores (74), aplican una forma oxidada (2 oxiazul de variamina) en la determinación ascrobimétrica de agentes oxidantes diversos, entre ellos el ferricianuro en disolución de bicarbonato potásico.

Con este indicador, preparado a partir de azul de variamina base, previamente purificada, como se indica en (73) y que se ha mezclado con ClNa conforme preconizan Erdey y colaboradores (74), se hicieron varias tentativas para ver si se producía cambio de color en el punto de equivalencia, no habiendo encontrado resultados aceptables en ninguno de los casos.

Asimismo, hemos ensayado como indicadores de punto final la cacotelina, el azul de metileno y el ácido pícrico. Con relación a la cacotelina ya hemos significado anteriormente que, en medio alcalino, no es reducida por el ión estannoso. Lo mismo ocurre con los otros dos indicadores mencionados.

La dimetilglioxima ferrosa, propuesta por Charlot (75) como indicador redox, precisamente para valoraciones con ferricianuro en medio amoniacal, vira, en efecto, pero sobrepasado con mucho el punto de equivalencia ya que se necesita un potencial más bajo

para el viraje de la dimetilglioxima ferrosa que el necesario para reducir el ferricianuro.

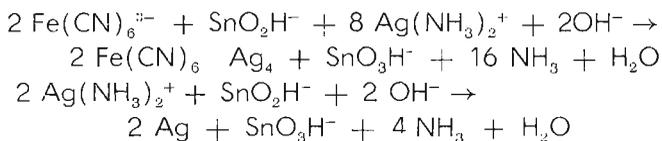
Tampoco se encuentran virajes buenos con el indicador brasilina que hace pocos años fue propuesto para valoraciones en medio alcalino (76).

Se pensó entonces en exaltar el potencial de oxidación del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por precipitación de un ferrocianuro insoluble en el medio en que se trabaja sin que el catión adicionado precipitase a su vez como carbonato o sal básica más insoluble que el propio precipitado de ferrocianuro. Encontramos como catión más idóneo para los efectos que perseguimos el complejo amoniacal de la plata, dado que el ferrocianuro de plata es insoluble en medio amoniacal mientras que no precipita el óxido de plata cuando el catión se encuentra formando el citado complejo.

Por otra parte, el Sn (II) también reduce al complejo amoniacal de la plata a plata metálica, pero dado que el potencial del sistema $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ en medio de carbonato sódico es bastante inferior al del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, conforme los resultados de nuestras medidas (sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 400 \text{ mV.}$; sistema $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag} = 100 \text{ mV.}$ contra E. S. C.), cabe esperar que empiece a precipitar plata metálica solamente cuando todo el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ haya sido reducido, con lo cual cumpliríamos dos objetivos: de una parte favorecer la reducción del ferricianuro y, de otra, tener un indicador de punto final por la aparición de un precipitado pardo negrusco de plata metálica.

En efecto, las experiencias estuvieron de acuerdo con nuestras previsiones. Se observa que, a medida que se realiza la volumetría, aparece un precipitado blanco de ferrocianuro de plata y, justamente en el salto del potencial que señala la equivalencia, aparece un precipitado amarillo pardo por reducción de la plata, que se torna negro si se añade más cloruro estannoso.

Los procesos que tienen lugar serían:



Se ha ensayado la concentración más adecuada del $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ para que la reducción del catión plata tenga lugar en el punto de equivalencia, encontrándose una gama muy amplia de concentraciones de indicador en la que éste puede utilizarse con resultados satisfactorios.

PREPARACION DEL INDICADOR

Solución 0,1 N de nitrato de plata a la que añadimos NH_4OH concentrado en cantidad suficiente para la formación del complejo más un ligero exceso del mismo. Dos ml. de esta disolución son suficientes para que den buenas indicaciones del punto final

Naturalmente si se desea que todo el ferricianuro precipite como ferrocianuro de plata se necesitará una cantidad del complejo amoniacal de plata adecuada para la concentración de ferricianuro existente.

Después de los ensayos que preceden se recomienda para la valoración del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ el siguiente

PROCEDIMIENTO OPERATORIO:

A la disolución problema dispuesta en un erlenmeyer se añaden unos 50 ml. de disolución saturada de carbonato sódico más un ligero exceso de carbonato sódico sólido. Se añaden 2 ml. del complejo amoniacal de plata y se valora con cloruro estannoso, preferentemente la disolución B), con agitación mecánica o magnética hasta que la suspensión blanca adquiera un tinte amarillo pardusco.

En la Tabla VIII se indican los resultados encontrados y en la fig. 6 las variaciones del potencial en presencia del complejo amoniacal de la plata.

TABLA VIII

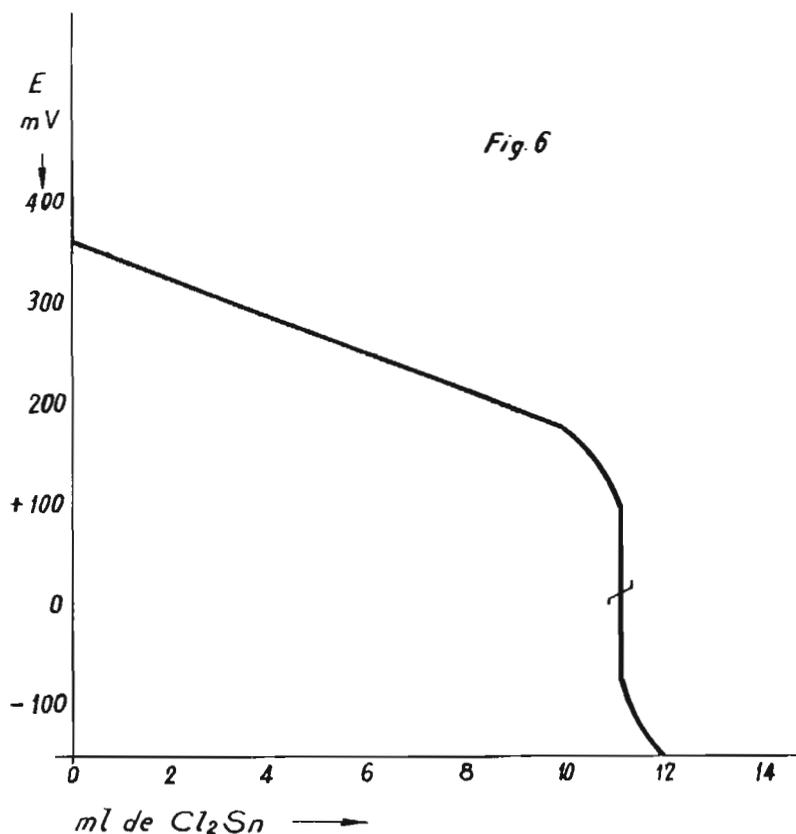
Valoración de 10 ml. de ferricianuro potásico 0,1 N (= 1,000) con cloruro estannoso 0,1 N, en glicerina-etanol, (f = 0,897), en presencia del complejo amoniacal de plata como indicador.

VALORACION DEL POTENCIAL

ml. de Cl_2Sn añadidos	Potencial en mV contra E. N. C.	$\Delta E / \Delta v$
0.00	360	
2.00	320	20
4.00	285	17.5
6.00	245	20
8.00	215	15
10.00	180	17.5
10.50	160	40
10.70	150	50
10.90	130	100
11.00	120	100
11.10	110	100
11.15	100	200
11.20	90	200
11.25	— 80	3.400 máx.
11.30	— 95	300
11.40	— 105	100
11.50	— 115	100
11.70	— 135	100
11.90	— 150	75

Valoración de 10 ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 0,1N ($f=1000$) con Cl_2Sn 0,1N ($f=0,897$) en glicerina-etanol, en presencia del complejo de plata como indicador.

Fig. 6



APLICACIONES

Una ventaja de tipo más práctico, del campo de trabajo que nos ocupa de buscar valoraciones cuantitativas en medio de carbonato sódico, radica en el hecho de que gran parte de productos naturales y técnicos necesitan una previa disgregación o tra-

tamiento, precisamente con carbonato sódico, para proceder a su solubilización y en los extractos acuosos procedentes de dicho tratamiento se puede proceder, sin más separaciones o acidulaciones que puedan desvirtuar la naturaleza de la sustancia, a valorar aquellos oxidantes que hayan pasado al citado extracto de carbonato sódico.

Otra ventaja, que será objeto de estudio en el capítulo siguiente, es la posibilidad de valorar oxidantes en presencia de reductores que son perfectamente compatibles en medio alcalino pero no lo son en medio ácido.

Como aplicación práctica de esta parte hemos procedido a valorar el ferricianuro contenido en un pigmento azul a base de azul de Turnbull, ferricianuro ferroso.

Los textos de análisis aplicados (77), (78), (79), cuando se trata de análisis de pigmentos azules a base de complejos cianurados de hierro se limitan, por lo general, a la determinación del ferrocianuro o del hierro total. En los casos en que consideran también el ferricianuro ferroso (78) establecen unas fórmulas empíricas para el cálculo del análisis carentes de todo rigor científico.

El propio método de ataque de la muestra, que consiste de ordinario en el tratamiento del pigmento con sosa cáustica a ebullición, fácilmente puede reducir el ferricianuro existente, ya que es de sobra conocida la inestabilidad de este anión en álcalis cáusticos concentrados, conforme se demostró hace tiempo por Kasner (80).

El azul Turnbull se ataca perfectamente bien con disoluciones concentradas de carbonato sódico, precipitando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y pasando el ferricianuro a la disolución incluso en frío.

En esta disolución se valora el ferricianuro con cloruro estannoso como se ha dicho anteriormente.

Se ha aplicado este procedimiento en muestras sintéticas obtenidas por precipitación de ferricianuro con sulfato ferroso y en mezclas de los azules de Turnbull y de Prusia.

El procedimiento seguido fue el siguiente: Alrededor de 0,5 g. del pigmento se tratan por disolución saturada de carbona-

tó sódico y se calienta suavemente en baño de arena. No conviene hervir. Se filtra y se lava con agua caliente el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado. Sobre la disolución se determina el ferricianuro.

En la Tabla IX se consignan los resultados obtenidos.

TABLA IX

Valoración de muestras de Azul de Turnbull y de mezclas de azules de Turnbull y de Prusia, obtenido el azul de Turnbull por precipitación de ferricianuro potásico 0,1 N ($f = 1,000$) con sulfato ferroso, con cloruro estannoso 0,1 N ($f = 0,897$) en glicerina-etanol.

ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ - puestos	ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ - recuperados
AZUL DE TURNBULL	
10.00	9.86
15.00	14.89
20.00	19.91
MEZCLA DE AZUL DE TURNBULL Y DE PRUSIA	
10.00	10.14
15.00	15.16
20.00	20.27

IV. VALORACION DEL ION CROMATO

Es bien conocido el hecho de que el sistema Cr (VI) / Cr (III) tiene su potencial normal muy disminuído en medio alcalino hasta el punto de que las excelentes propiedades oxidantes del anión dicromato en valoraciones de reductores sólo tiene lugar en medio ácido constituyendo los procesos englobados en la denominación general de Dicromatometrías.

Desde el punto de vista práctico y también teórico o simplemente especulativo, sería muy interesante encontrar un proceso de valoración útil del ión cromato en medio alcalino, porque en dicho medio alcalino el cromato puede coexistir con numerosos reductores con los que es incompatible en medio ácido. Por ejemplo, una determinación cuantitativa de una sencilla mezcla de cromato potásico y sulfito sódico presenta, en principio, bastantes dificultades ya que al acidular la solución se ponen de manifiesto procesos redox que no tienen lugar en medio alcalino.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La reducción de cromatos en medio alcalino tiene escasos antecedentes en la bibliografía, lo que de otra parte, no es de extrañar dada la dificultad con que se reducen en este medio.

Como únicos antecedentes de la utilización analítica de esta reducción en medio alcalino hemos encontrado los trabajos de C. del Fresno y colaboradores (81) en los que se valoran cromatos con sulfato de vanadilo en disolución fuertemente alcalinizada con NaOH, en caliente y en atmósfera inerte de nitrógeno.

Igualmente estos autores consiguen una valoración simultánea de ferricianuros y de cromatos (82) utilizando también sulfato de vanadilo como agente reductor en las mismas condiciones que las citadas anteriormente.

Lingane y Kolthoff (83) hacen el estudio polarográfico de la reducción del ión cromato por medio del electrodo de gotas de mercurio, encontrando que, desde el punto de vista analítico, las disoluciones de NaOH constituyen el electrolito de soporte mejor para la valoración polarográfica de cromatos. Hallan, un potencial de semionda de -0.85 voltios con relación al electrodo de calomelanos, que es independiente de la concentración en cromato y que corresponde a la reducción de CrO_4^{2-} a 2CrO_2^- .

Aunque se han propuesto otros reductores de los cromatos en medio alcalino (sulfuros alcalinos, nitrito sódico, ditionitos, sulfato manganeso en medio amoniacal, etc.) (84) ninguno de ellos ha tenido aplicaciones analíticas cuantitativas

ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Ya se ha indicado en la parte primera de esta Memoria, que en presencia de carbonato sódico las disoluciones de Sn (II) reducen a los cromatos a Cr (III) con precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

En la fig. 7 se representa un diagrama de las variaciones del potencial redox del sistema Cr (VI) / Cr (III) y comparándolo con el del Sn (IV) / Sn (II) de la fig. 2 se infiere que al pH 11'5 — 12 de las disoluciones saturadas de carbonato sódico el Sn (II) puede actuar como reductor de los cromatos puesto que la diferencia de potencial al citado pH es suficientemente grande.

Las primeras tentativas de valoración, seguidas potenciométricamente en el mismo aparato que utilizamos para las valoraciones de ferricianuros, con electrodo de platino como indicador y saturado de calomelanos como referencia, empleando soluciones de Sn (II) en ClH y soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N (standard) nos señalan unas variaciones de potencial muy inconstantes con oscilaciones bruscas y recuperación de potenciales positivos cuando éste descendía a valores negativos altos, si bien en las proximidades de la equivalencia se apreciaba un salto de potencial de unos 170 mV.

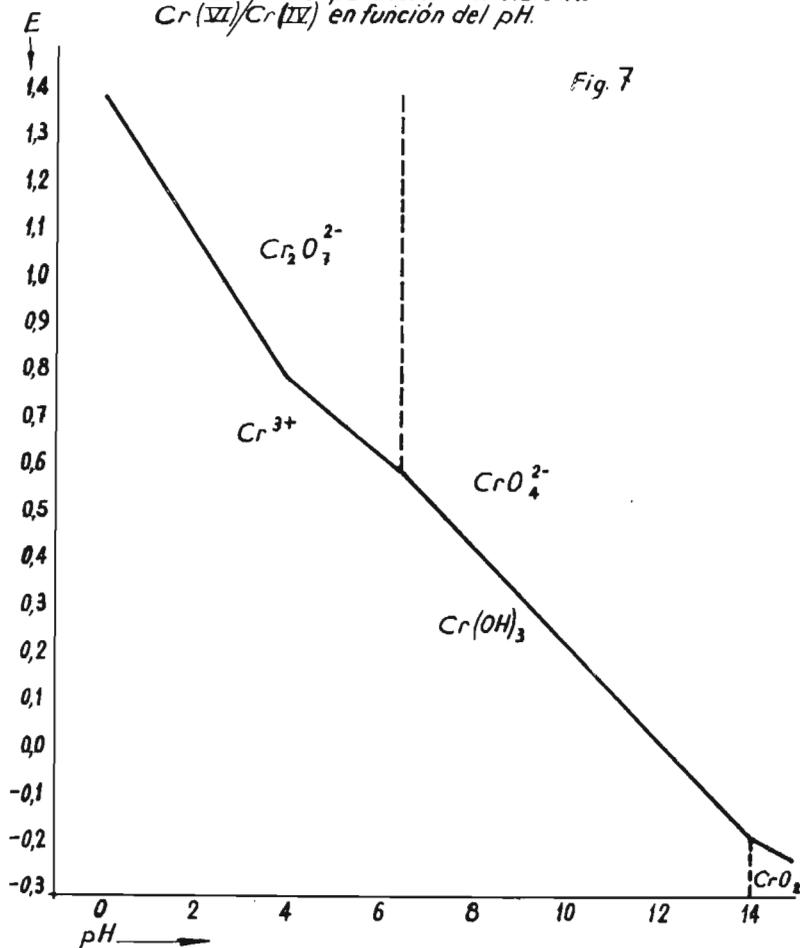
Sospechándose la influencia del oxígeno atmosférico como reacción secundaria dados los valores negativos que tomaba el sistema, se operó en atmósfera inerte de CO_2 encontrándose de nuevo valores muy inconstantes, lo que en principio, parecía demostrar la imposibilidad de llevar a cabo esta valoración.

De otra parte, la precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ cuando la cantidad de cromo es abundante o la disolución de carbonato sódico no llega a la saturación, sin duda provocaba fenómenos de adsorción que complicaban el proceso.

Se hicieron diversas tentativas en presencia de formadores de complejos del Cr (III) (fluoruros, citratos, tartratos y AEDT) con objeto de evitar la precipitación del hidróxido de cromo, no encontrando tampoco resultados reproducibles.

Pensamos entonces utilizar la disolución de cloruro estannoso preparada en la mezcla glicerina-etanol conforme se hizo an-

Variación del potencial del sistema
 Cr(VI)/Cr(IV) en función del pH.



teriormente para el ferricianuro, ya que la glicerina impide la precipitación de los hidróxidos tanto del estaño como del cromo.

Precisamente un estudio acerca de las propiedades enmasarantes de algunos alcoholes polihidroxilados de la serie alifática, incluyendo la glicerina, que inhiben la precipitación de los hidróxidos de Cr (III) y de Sn (II) y (IV), entre otros catones, ha sido publicada muy recientemente (85).

La utilización de estas disoluciones exigía la previa comprobación de que el cromato al pH al que se trabaja no oxida a la

mezcla de glicerina y alcohol etílico, hecho que, como es sabido, tiene lugar en medio ácido. En efecto, esta reducción no tiene lugar en medio alcalino ni aún a la temperatura de ebullición.

De otra parte, la bibliografía consultada (86) acerca de la reducción de glicerina y alcoholes por el Cr (VI), señala que sólo tiene lugar en medio ácido concentrado y en caliente o bien a las temperaturas ordinarias mediante agentes catalíticos. Incluso la fotooxidación de la glicerina por el Cr (VI) se inhibe por la presencia de álcalis (87).

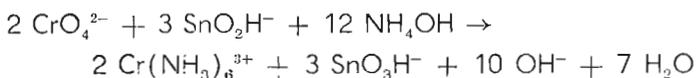
Las primeras experiencias realizadas con la disolución de cloruro estannoso-glicerina-etanol fueron también desalentadoras por la inconstancia en los valores hallados y en las variaciones del potencial, si bien el salto del mismo, cuando éste tiene lugar, era mayor que el obtenido con las disoluciones clorhídricas.

También se probó la atmósfera inerte sin resultado positivo. Se ensayaron oxalatos, citratos, tartratos, fluoruros, AEDT y exceso de glicerina como agentes complejantes, encontrándose la aparición de colores pardos, amarillos y rojizos antes de llegar al color verde azulado que nos marca la reducción del Cr (VI) a Cr (III), lo que parece indicar la formación de valencias intermedias del cromo.

Finalmente y tras muchas tentativas, se encontró, quizás de una manera sorprendente, que en presencia de una pequeña cantidad de amoníaco libre las valoraciones transcurrían perfectamente bien, sin precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, encontrándose resultados reproducibles y un salto de potencial de unos 350 mV. con sólo 0,1 ml. de cloruro estannoso, sin que el potencial apenas se modifique hasta las proximidades de la equivalencia, donde se produce un salto brusco.

El amoníaco nos sirve también de indicador de punto final, ya que coincidiendo con el punto de equivalencia hay una mutación de color del verde al gris-violeta cuando la cantidad de CrO_4^{2-} a valorar no es muy elevada.

Los procesos químicos que tienen lugar son los siguientes:



Es posible que la ecuación química que represente todos los procesos que han tenido lugar sea más complicada. En efecto, no está excluida la formación de carbonatos básicos solubles o la formación de cromito ya que puede tener lugar, aunque sea de modo incipiente al pH a que se trabaja (en ausencia de amoníaco cuando la concentración de cromo no es grande no precipita hidróxido de Cr (III)). También es posible que se formen complejos más complicados que el sencillo amoniacal escrito, en los que entren otros ligandos en el complejo. Incluso la glicerina puede formar parte de los mismos pues han sido descritas disoluciones rojo-violetas obtenidas por adición de glicerina en presencia de amoníaco al cromo trivalente (88).

Efectivamente, el color rosa-violeta del punto final es más intenso en presencia de glicerina que cuando existe hidróxido amónico; en éste último caso el color es más bien malva y no se distingue bien el verde de la sal crómica, cuando la concentración de cromato es grande.

En la Tabla X se representan las variaciones del potencial y en la figura 8 la gráfica correspondiente.

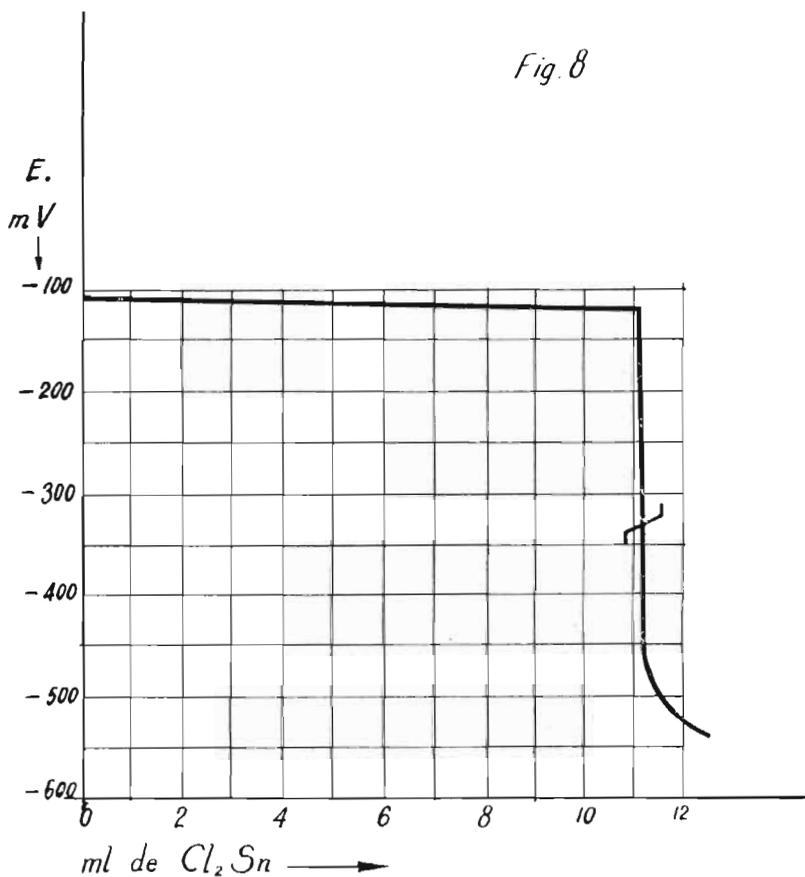
TABLA X

Valoración de 10 ml. de dicromato potásico 0,1 N con cloruro estannoso 0,1 N, en glicerina-etanol, ($f = 0,897$).

VARIACIONES DEL POTENCIAL

ml. de Cl_2Sn añadidos	Potencial en mV contra E. N. C.	$\Delta E / \Delta V$
0.00	— 105	
2.00	— 105	
4.00	— 105	
6.00	— 110	2,5
8.00	— 110	
10.00	— 110	
10.50	— 110	
10.70	— 110	
10.90	— 110	
11.00	— 110	
11.10	— 110	
11.15	— 110	
11.20	— 450	6.800 máx.
11.30	— 475	400
11.40	— 485	100
11.50	— 500	150
11.70	— 510	50
11.90	— 525	30

Valoración de 10 ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0.1N con Cl_2Sn 0.1N ($f=0.897$), en glicerina-etanol.



INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS FACTORES SOBRE
LA VALORACION

a) INFLUENCIA DE LA ALCALINIDAD.—Se ha probado efectuar esta valoración en disolución saturada de bicarbonato sódico, en disolución reguladora $\text{CINH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$, en NH_4OH sólo, en disoluciones de concentraciones diversas de carbonato sódico

y de hidróxido sódico. Como en el caso del ferricianuro, sólo se han encontrado resultados correctos en disoluciones saturadas de carbonato sódico.

Si la alcalinidad es menor que la proporcionada por el carbonato, la reacción es demasiado lenta, sin duda por la disminución del poder reductor del Sn (II), y en disoluciones de NaOH el potencial desciende a valores muy negativos, por lo que es apreciable la acción del oxígeno atmosférico.

En cuanto a la concentración de NH_4OH la mejor es la de 2 ml. de NH_4OH concentrado por 50 ml. de disolución. Una concentración mayor origina complicaciones en las variaciones del potencial.

b) INFLUENCIA DEL OXIGENO ATMOSFERICO.—Las mismas razones que se han expuesto en la valoración del ferricianuro son válidas aquí, si bien por el menor poder oxidante del CrO_4^{2-} en relación con el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en el medio en que trabajamos, podría sospecharse una mayor acción secundaria de este oxígeno. Sin embargo, los resultados obtenidos son idénticos trabajando en atmósfera inerte de CO_2 que en presencia de aire.

c) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CROMATO.—En la Tabla XI se expresan los resultados encontrados con volúmenes variables de dicromato potásico 0,1 N, siendo de señalar que, a medida que aumenta la concentración de cromato es menos perceptible el cambio de color del verde oscuro del Cr (III) al violeta rosado del complejo, por lo que se precisa la fijación del punto de equivalencia por vía potenciométrica.

d) ENSAYO DE INDICADORES.—La dificultad de apreciar visualmente el punto final de la valoración por impedirlo el fuerte color verde intenso del Cr (III) ha hecho que buscáramos indicadores del punto final con más ahinco que en la valoración del ferricianuro.

Se han ensayado todos los indicadores redox descritos allí y no obteniéndose buenos resultados, ni siquiera con la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario, que en la valoración del ferricianuro daba buenos virajes. Sólo la dimetilgloxima ferrosa se mostró eficaz como indicador y dado los ex-

TABLA XI

Soluciones:

1.—Dicromato 0,1 N f = 1,000.

2.—Cloruro estannoso 0,1 N f = 0,985.

ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N puestos	ml. Cl Sn 0,1 N f=0,985 gastados	ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N encontrados	Error abs ^o .	Error rel ^o .	Diferencia %
5	5,10	5,02	0,02	0,004	+ 0,40
10	10,20	10,05	0,05	0,005	+ 0,50
15	15,20	14,97	0,03	0,002	- 0,20
20	20,40	20,09	0,09	0,0045	+ 0,45
25	25,30	24,92	0,08	0,0032	- 0,32
30	30,70	30,24	0,24	0,008	+ 0,80

celentes resultados encontrados con ella los describiremos con amplitud más adelante.

También se buscó, como en el caso de ferricianuro, un indicador de precipitación. El complejo amoniacal de la plata para este sistema no es adecuado por que empieza a precipitar plata metálica antes de haberse reducido todo el cromato. Se probaron también otros complejos de dicho catión así como otros del bismuto y mercurio y disoluciones de telurito sódico y todos ellos precipitan prematuramente.

Al describir las valoraciones con ferricianuro, ya hicimos notar que la dimetilglioxima ferrosa no nos valía como indicador del punto final ya que la recuperación del color rojo del complejo se alcanza a potenciales más negativos que el de equivalencia en la valoración.

Dado que este punto de equivalencia en el caso de la valoración de CrO_4^{2-} con Sn (II) es bastante más bajo que en la valoración del ferricianuro (del orden de -120 mV. para cromato y $+110$ mV. para el ferricianuro) ensayamos la dimetilglioxima ferrosa como indicador redox, encontrando conforme a lo previsto que, efectivamente, coincidiendo con el salto de potencial reaparece el color rojo de la forma reducida del complejo, color que asociándose al color violáceo del complejo amoniacal del cromo hace más neta la transición del punto final que, en este caso, es de un verde grisáceo a un rosa claro.

Este hecho es, por otra parte, de sumo interés ya que por vez primera se utiliza la dimetilglioxima ferrosa de manera inversa a como se ha utilizado hasta ahora (75) y en lugar de apreciar el punto final por la desaparición del color rojo del complejo al añadir un exceso de oxidante, desaparición que siempre es lenta por la transición a colores pardos intermedios, se fija dicho punto final por un proceso que, a juzgar por los resultados obtenidos, es más rápido que el inverso. Naturalmente, hay que hacer la corrección de indicador. Si éste se prepara de la manera siguiente (89), "a 2 gotas de SO_4Fe 0,02 M se añaden 4 de dimetilglioxima en solución alcohólica al 1 por 100 y otras de hidróxido amónico

hasta color rojo intenso", el error de indicador equivale a 0,1 ml. de cromato 0,1 N. por cada dos gotas de indicador utilizado.

Después de las consideraciones anteriores, establecemos el siguiente procedimiento operatorio para la valoración de cromatos:

PROCEDIMIENTO

A volúmenes variables del problema, (hemos partido de una solución 0,1 N de dicromato potásico standard), se añaden unos 50 ml. de agua hervida y carbonato sódico sólido hasta obtener una solución saturada. Debe quedar carbonato sódico sin disolver. Se añaden 2 ml. como máximo de hidróxido amónico concentrado y cuatro gotas de indicador. Se agita mecánicamente con agitador magnético. Primeramente desaparece el color rojo del indicador. Se añade ahora cloruro estannoso 0,1 N hasta que el color vire del verde grisáceo a un rosa púrpura claro.

APLICACIONES

Ya hemos señalado anteriormente que un interés extraordinariamente práctico de conseguir una valoración fácil de cromatos en medio alcalino, radica en el hecho de que en dicho medio alcalino el cromato es compatible con todos los aniones reductores, excepto con nitrito con el que reacciona lentamente, mientras que en medio ácido el anión CrO_4^{2-} es incompatible con todos los reductores.

Precisamente, el análisis de mezclas alcalinas de cromatos y otros reductores presenta dificultades porque la mayor parte de los procesos de valoración corrientes del cromato se verifican en medio ácido.

A título de ejemplo hemos procedido a valorar por el proce-

dimiento descrito cromato en presencia de los siguientes reductores: sulfitos, tiocianatos y ioduro, con cantidades variables de los mismos.

En las Tablas XII, XIII y XIV se recogen los resultados obtenidos.

En estas valoraciones es preferible fijar el punto final potenciométricamente ya que los iones VO_3^- y WO_4^{2-} influyen en el cambio de color.

TABLA XII

Soluciones:

- 1.—Dicromato potásico 0,1 N f = 1,000.
- 2.—Cloruro estannoso 0,1 N f = 0,963.
- 3.—Sulfito sódico al 5 %.

ml. Cr_2O_7 0,1 N puestos	ml. SO_3Na_2 al 5% puestos	ml. Cr_2O_7 0,1 N f = 0,963 gastados	ml. Cr_2O_7 0,1 N encontrados	Error abs ^o	Error rel. ^o	Diferencia %
10	5	10.40	10.01	0.01	0.001	+ 0.1
10	10	10.40	10.01	0.01	0.001	+ 0.1
10	20	10.35	9.97	0.03	0.003	- 0,3
10	30	10.30	9.92	0.08	0.008	- 0.8
10	40	10.35	9.97	0.03	0.003	- 0.3
10	50	10.40	10.01	0.01	0.001	+ 0.1

TABLA XIII

Soluciones:

- 1.—Dicromato potásico 0,1 N. f = 1,000.
- 2.—Cloruro estannoso 0,1 N. f = 0,985.
- 3.—Tiocianato potásico al 5 %.

ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N puestos	ml. SCNK al 5% puestos	ml. Cl_2Sn 0,1 N f = 0,985 gastados	ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N encontrados	Error abs ^o .	Error rel ^o .	Diferencia %
10	5	10,20	10,05	0,05	0,005	+ 0,5
10	10	10,15	10,00	—	—	—
10	20	10,15	10,00	—	—	—
10	30	10,20	10,05	0,05	0,005	+ 0,5
10	40	10,15	10,00	—	—	—
10	50	10,15	10,00	—	—	—



TABLA XIV

Soluciones:

- 1.—Dicromato potásico 0,1 N f = 1,000.
- 2.—Cloruro estannoso 0,1 N f = 0,963.
- 3.—Ioduro potásico al 5 %.

ml. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N puestos	ml. IK al 5% puestos	ml. Cl_2Sn 0,1 N f = 0,963 gastados	ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N Error rel ^o .	Error abs ^o .	Error rel ^o .	Diferencia %
10	5	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	10	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	20	10,40	10,01	0,01	0,001	+ 0,1
10	30	10,40	10,01	0,01	0,001	+ 0,1
10	40	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3
10	50	10,35	9,97	0,03	0,003	- 0,3

ANÁLISIS DE PRODUCTOS CON ALTO CONTENIDO EN CROMO

Otra aplicación de interés práctico del nuevo método de valoración de cromatos estudiado en esta Memoria, es la determinación del cromo en productos que, por su alto contenido en cromo, son difícilmente atacables por los ácidos y en los que es necesario recurrir a una disgregación alcalina oxidante, generalmente con peróxido de sodio, para su solubilización.

En el extracto acuoso del fundido se determina el cromo por el método que estudiamos sin necesidad de acidular previamente dicha disolución, como ocurre con todos los demás métodos de valoración de cromatos; a lo sumo habrá que ajustar el pH entre 10—11,5, que como hemos visto, es el adecuado para llevar a cabo la valoración con Sn (II) del CrO_4^{2-} , pero sin llegar a la acidez, con lo cual se evitan las interferencias originadas por el incremento del poder oxidante del Cr (VI) en medio ácido, perturbaciones que se harán constar en cada caso.

Hemos procedido a la determinación del cromo en aceros, ferrocromos y cromita.

Los aceros de alto contenido en cromo y los ferrocromos se atacan mal en medio ácido y por eso se aconseja fundir la muestra con una mezcla de carbonato de sodio y peróxido de sodio, bien directamente sobre la muestra original (caso de los ferrocromos) o bien sobre el residuo de carburos que permanecen insolubles después del ataque ácido en el caso de los aceros (90) (91).

Cuando se trata de aceros que también contienen vanadio y volframio, el análisis químico se complica si éste se verifica en la disolución ácida procedente del ataque de la muestra. De una parte, el precipitado de WO_3 retiene cantidades apreciables de cromo, lo que exige una posterior valoración del mismo en dicho precipitado, o bien la adición de reactivos que mantengan el volframio en disolución.

De otra parte, la presencia de vanadio que suele coexistir con el cromo en los aceros de tipo rápido, obliga a hacer correcciones en las valoraciones redox efectuadas en medio ácido, en los que el vanadio y el cromo son simultáneamente oxidados y reducidos por los reactivos utilizados en las volumetrías.

S. Arribas (92) hace un estudio sobre valoraciones simultáneas de cromo y vanadio en aceros al volframio donde quedan bien patentes las dificultades señaladas.

Estas dificultades quedarían solventadas verificando sencillamente la valoración, sobre el cromo obtenido en la disgregación alcalina en presencia de peróxido de sodio, por el procedimiento expuesto en esta Memoria. Incluso en el caso de los aceros, la presencia de volframio y de vanadio no perturba para nada; ambos permanecen en la disolución alcalina como volfratos y vanadatos sin que ni el uno ni el otro sean reducidos en este medio por el cloruro estannoso, por lo que no hay que introducir ninguna modificación ni corrección en el procedimiento, que de esta forma es mucho más sencillo que todos los precedentes.

a) ACERO.—Aplicamos el procedimiento a la determinación de cromo en un acero tipo de la British Chemical Standards, cuya composición es la siguiente:

Volframio	20,28 %
Cromo	5,12 %
Vanadio	1,54 %
Cobalto	5,84 %
Níquel	0,19 %
Molibdeno	0,54 %
Cobre	0,15 %
Estaño	0,35 %
Carbono	0,83 %
Silicio	0,22 %
Manganeso	0,23 %
Azufre	0,035 %
Fósforo	0,025 %

PROCEDIMIENTO EMPLEADO.—0,250 g. de muestra, previamente triturados hasta reducirlos a polvo fino, se mezclan íntimamente con unos 2 g. de carbonato sódico-potásico y 4 g. de peróxido de sodio, en crisol de níquel.

Se funde la mezcla, con las debidas precauciones, a una temperatura que no exceda de 500°C durante diez minutos.

Se extrae el fundido con agua y se hierve reiteradamente para destruir todo el resto de oxígeno procedente del peróxido no descompuesto.

Se filtra y añade ClH 2 N al filtrado hasta que el pH sea de 10'5 a 12 (basta papel indicador) y se valora el cromo por el procedimiento descrito.

Sobre tres muestras del citado acero se han obtenido los resultados que se indican en la Tabla XV.

TABLA XV

Análisis de un acero tipo de la British Chemical Standards, cuyo contenido en Cr es 5,12 %.

Muestra	% de Cr encontrado
1. ^a	4.98
2. ^a	5.02
3. ^a	4.96

El mayor inconveniente de este método radica en la preparación de la muestra. Si ésta no está bien pulverizada, el ataque se realiza con dificultad y se obtienen valores bajos.

b) FERROCROMO.—Disponíamos de una muestra de ferrocromo proporcionada por la Fábrica de Armas de Trubia con la siguiente composición:

Cromo	67,90	%
Carbono	5,12	%
Silicio	2,05	%
Fósforo	0,016	%
Manganeso	0,225	%
Vanadio	0,11	%
Azufre	0,070	%

Para su análisis se han consultado los textos de Berl-Lunge D'Ans (93), Métodos de Control Industrial (94), Alberti y Charles Meurice (95) y Métodos de Arbitraje (96).

Como los métodos consignados son ligeramente diferentes y hemos encontrado, como en el caso del acero, la mayor dificultad en el ataque de la muestra, se han modificado ligeramente los métodos para obtener mejores resultados.

En consecuencia, aconsejamos el procedimiento siguiente:

0,500 g. de la muestra finamente pulverizada se mezclan íntimamente, en crisol de níquel, con unos 3 g. de carbonato sódico-potásico y unos 6 g. de peróxido de sodio.

Se introduce en una mufla fría y se va elevando gradualmente la temperatura hasta alcanzar unos 500°C (rojo sombra incipiente) con lo que la masa funde tranquilamente. Se mantiene unos diez minutos a esta temperatura removiendo de vez en cuando el crisol. De esta manera el ataque de las paredes del crisol es mínimo.

Se disuelve el fundido en agua caliente en un vaso alto tapado con vidrio de reloj, se hierve persistentemente para descomponer el exceso de peróxido y se filtra sobre matraz aforado de 250 ml., lavando bien el precipitado con agua caliente hasta que el líquido fluya incoloro y el papel de filtro haya perdido totalmente el color amarillo del cromato.

Se lleva a volumen y sobre partes alícuotas de 20 ml. del filtrado se realizan valoraciones comparativas con el procedimiento señalado en esta Memoria y por el que más corrientemente señalan los citados textos, consistente en la acidulación con ácido sulfúrico del filtrado, adición de un exceso de sal de Mohr 0,1 N valorada y posterior valoración con permanganato potásico 0,1 N, del ferroso en exceso.

En las alícuotas en las que se ha de seguir el procedimiento nuestro es preciso rebajar la alcalinidad previamente hasta un pH 10 → 11,5 con sulfúrico diluído. La pequeña cantidad de vanadio que suele encontrarse en los ferrocromos no perturba el viraje de la dimetilglioxima ferrosa utilizada como indicador, por lo que no es preciso el método potenciométrico para detectar el punto final.

En la Tabla XVI se consignan los resultados obtenidos.

TABLA XVI

Análisis de un ferrocromo cuyo contenido en cromo es del 67,90 %

Muestra	% de cromo encontrado	
	Por el método clásico	Por el nuestro
1. ^a	67,40 %	67,60 %
2. ^a	67,20 %	67,75 %
3. ^a	67,45 %	68,05 %

c) CROMITA.—Vistos los resultados aceptables obtenidos con muestras de acero y ferrocromo de contenido conocido, se analiza una cromita procedente de Turquía que nos ha sido facilitada por el Museo de Geología de esta Facultad, cuyo contenido en cromo se desconoce.

Para su análisis se consultan los mismos textos consignados anteriormente (93), (94), (95), y (96).

Un análisis previo cualitativo demuestra la inexistencia de vanadio por lo que en el procedimiento clásico de análisis que se sigue paralelamente al nuestro como control, se ha valorado directamente el cromato originado en la fusión oxidante alcalina, previamente acidulada con sulfúrico, con sal de Mohr 0,1 N empleando como indicador de punto final difenilaminsulfonato de bario. En este caso, no es necesaria la adición de un exceso de sal ferrosa y valoración del exceso con permanganato potásico puesto que no existe vanadio que reducir y reoxidar. Por otra parte, con la valoración directa en presencia del indicador señalado se obtienen puntos finales más claros que utilizando la valoración con permanganato.

También un cualitativo previo nos indicó un contenido en cromo bastante inferior al del ferrocromo analizado anteriormente, por lo que se atacó un gramo de muestra, siguiendo el procedimiento que se cita a continuación:

Un gramo del mineral finamente pulverizado se mezcla en crisol de níquel, íntimamente, con unos 4 g. de carbonato sódico-potásico y unos 8 g. de peróxido de sodio.

La masa se funde, elevando gradualmente la temperatura hasta llegar a unos 500°C, y se deja unos diez minutos en fusión removiendo el crisol de cuando en cuando.

El fundido se digiere en agua caliente y se hierve persistentemente para descomponer el exceso de peróxido. Se filtra y lava sobre el matraz de 250 ml. llevando luego a volumen siguiendo las mismas precauciones que en el caso del ferrocromo.

Sobre partes alícuotas de 25 ml. se siguen el procedimiento clásico y el nuestro. Tampoco aquí se precisa determinar potenciométricamente el punto final, puesto que se obtienen indicaciones netas con la dimetilglioxima ferrosa.

Los resultados obtenidos se consignan en la Tabla XVII.

TABLA XVII

Análisis de una cromita cuyo contenido en cromo se desconoce.

Determin.	% de cromo encontrado en el análisis	
	Por el método clásico	Por el nuestro
1. ^a	28.24 %	28.42 %
2. ^a	28.37 %	28.51 %
3. ^a	28.34 %	28.47 %

VALORACION CONJUNTA DE CROMATOS Y FERRICIANUROS

Estando situados los valores de los potenciales en los puntos de equivalencia en -120 mV. para cromatos y $+110$ mV. para ferricianuro, parece que, en principio fuese posible una valoración simultánea de ambos en la misma muestra.

Sin embargo, la experiencia nos muestra después de muchos ensayos, que no es posible ya que, a lo que parece, el ferricianuro induce la reducción prematura del cromato por el Sn (II).

Un intento de efectuar esta valoración simultánea en presencia del complejo amoniacal de la plata, para exaltar el potencial del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a fin de distanciarle del sistema $\text{Cr}(\text{IV}) / \text{Cr}(\text{III})$ y buscar la posibilidad de la valoración simultánea dio como resultado, de interpretación difícil, que el complejo de la plata se reduce en las proximidades del punto de equivalencia correspondiente a la valoración total de ferricianuros y de cromatos, cuando reiteradas experiencias anteriores demostraron la imposibilidad de la valoración del cromato utilizando como indicador el complejo amoniacal de la plata. Esto nos afirma la idea de que la reducción del ferricianuro provoca otra reducción prematura del cromato.

Así pues, aún cuando dicho complejo amoniacal de la plata podría servir en la valoración de la suma de ambos oxidantes, preferimos utilizar como indicador final de esta valoración conjunta la dimetilgloxima ferrosa porque da puntos finales más netos.

En otra toma de muestra del mismo volumen a la que se ha adicionado ya el carbonato sódico, se reduce el ferricianuro por el peróxido de hidrógeno, hirviendo luego persistentemente hasta descomponer el exceso de H_2O_2 . Los cromatos no son afectados por este tratamiento.

Se enfría la disolución y el cromato se valora como anteriormente.

La Tabla XVIII registra los resultados obtenidos, que son satisfactorios.

TABLA XVIII

Valoración conjunta de cromatos y de ferricianuros con cloruro estannoso 0,1 N ($f = 0,963$).

ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,1 N ($f=1,000$) puestos	ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N ($f=1,000$) puestos	ml. de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,1 N ($f=1,000$) encontrados	ml. de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N ($f=1,000$) encontrados
5.00	5.00	5.01	5.06
10.00	5.00	9.92	5.10
20.00	5.00	20.03	5.01
5.00	10.00	5.01	10.02
5.00	20.00	5.05	19.93

CONCLUSIONES

1.^a Siguiendo la línea de trabajo de las investigaciones efectuadas en la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, acerca del comportamiento de diversos cationes en disoluciones de carbonato sódico, se estudia en esta Memoria la actuación del Sn (II) en las citadas disoluciones, observándose que su comportamiento puede ser muy diferente al que consignan los textos clásicos de Química Analítica cuando se encuentra acompañado de otros cationes, pudiendo no precipitar nada con dicho carbonato y existiendo cationes que favorecen la precipitación y otros que inducen la disolución.

2.^a Se ha estudiado el comportamiento del Sn (II) en disoluciones 0,5 M de carbonato sódico, tanto en frío como a ebullición, en mezclas binarias con 34 cationes, encontrándose los siguientes hechos:

a) **Favorecen la precipitación del Sn (OH)₂** los cationes Pb (II), Cr (III), Ti (IV), Ce (IV), Co (II), Ni (II) y Mn (II).

b) **Favorecen la disolución del Sn (II)** no precipitando Sn(OH)₂ o haciéndolo muy débilmente W (VI), As (V), As (III), Sb (V), Mo (VI), V (V), Th (IV), Zr (IV) y Be (II).

c) El propio Sn (II) induce la disolución de los precipitados que el carbonato sódico puede formar con los siguientes cationes cuando están solos: Sb (III), Sb (V), Zr (IV), Al (III) y Be (II), pudiendo no originarse precipitado alguno a ebullición. Se comprueba que el efecto inductivo es mutuo, particularmente con los cationes que tienden a formar hidróxidos anfóteros.

3.^a Se estudia igualmente el efecto reductor del Sn (II) al pH proporcionado por la disolución de carbonato sódico sobre distintos cationes y aniones, encontrando los siguientes hechos:

a) Son reducidos al estado elemental los cationes: Ag (I), Hg (I), Bi (III) y Au (III), pudiendo ser las reducciones cuantitativas operando a ebullición y aumentando la concentración de carbonato sódico.

b) Son reducidos a grados de valencia inferior los siguientes cationes: Cu (II) a Cu (I) con precipitación de Cu₂O, que puede ser total a ebullición.

El Fe (III) es reducido parcialmente a Fe (II) a la temperatura de ebullición.

c) Los siguientes aniones experimentan las transformaciones que se indican: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se reduce a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; CrO_4^{2-} a Cr (III); MnO_4^- a MnO_2 ; ClO^- a Cl^- ; BrO^- a Br^- ; IO^- a I^- ; O_2^{2-} a 2O^{2-} ; TeO_4^{2-} y TeO_3^{2-} a Te(O) negro; SeO_4^{2-} y SeO_3^{2-} a Se(O), rojo en frío y gris en caliente. Es de destacar ésta última reducción, ya que los textos de Química Analítica señalan como reacción diferencial del Se (IV) del Te (IV) el hecho de que sólo el segundo es reducido por el Sn (II) en medio alcalino.

Los aniones IO_3^- , BrO_3^- y ClO_3^- , no son reducidos en el medio en que se trabaja.

4.^a La acción del Sn (II) sobre los volframatos, molibdatos o vanadatos es diferente según que el catión estannoso se adicione sobre la mezcla de carbonato sódico y la sal a ensayar o bien sea el carbonato sódico el que se añada sobre los productos de reducción azules en el caso del volframato y molibdato o pardo rojizos en el caso del vanadato, que se obtienen cuando el Sn (II) actúa en medio ácido sobre los citados aniones. En el primer caso se observa un claro fenómeno de inducción y no hay precipitación alguna de $\text{Sn}(\text{OH})_2$, salvo en el caso de los molibdatos, en el que aparece una ligera turbidez. Tampoco se ha observado, en este caso, ningún proceso de reducción.

Cuando es el carbonato el que se añade sobre el producto de reacción del Sn (II) y la sal a ensayar, se observa que el precipitado azul del W (V) desaparece quedando la disolución incolora y no apareciendo precipitado alguno de estaño, encontrándose en la disolución Sn (II) y W (VI).

El precipitado azul de Mo (V) pasa a pardo, precipitando $\text{MoO}(\text{OH})_3$ que no se disuelve totalmente en el carbonato y que retiene $\text{Sn}(\text{OH})_4$; las disoluciones en este caso son pardo amarillentas y en ellas se comprueba la existencia del anión MoO_3^- y, a veces, ligeramente azuladas, existiendo en este caso en la disolución Mo (V), Mo (VI), Sn (II) y Sn (IV).

Con vanadato, se obtiene primero un precipitado verde, posiblemente de $\text{V}(\text{OH})_3$, que al hervir pasa a pardo oscuro y luego

a gris, quedando retenido en parte el vanadio en forma de $V(OH)_3$ sobre el precipitado de $Sn(OH)_4$ y pasando parte a la solución como $V_2O_5H^-$, pardo rojizo. Como se observa en los dos últimos casos, no se recuperan los grados de oxidación máximos de los aniones.

5.^a Como consecuencia de los ensayos anteriores se sugieren varias hipótesis de trabajo, escogiendo como más factible, dado el instrumental disponible en el laboratorio, el estudio amplio de los fenómenos redox que provoca el Sn (II) en disoluciones de carbonato sódico con vistas a sus aplicaciones cuantitativas.

En consecuencia, se hace un estudio teórico del poder reductor del Sn (II) en medios alcalinos y en presencia de carbonato sódico especialmente, encontrándose experimentalmente y comprobando la teoría, que en dicho medio el Sn (II) no se dismuta ni tampoco precipita SnO , incluso a ebullición.

Igualmente se estudia la concentración máxima de cloruro estannoso que puede permanecer en disoluciones de carbonato sódico y la estabilidad de dicho Sn (II) en esta disolución, encontrándose que la concentración máxima es aproximadamente 0,01 N en $Cl_3Sn \cdot 2H_2O$ y que el Sn (II) se oxida muy lentamente al aire pudiendo permanecer incluso dos días como tal Sn (II).

6.^a Vista la poca estabilidad de las disoluciones valoradas de cloruro estannoso en medio clorhídrico por su fácil oxidación por el oxígeno atmosférico, lo que obliga a su conservación en dispositivos especiales en atmósfera inerte, como el propuesto por Z. G. Szabó y E. Sugár, que utilizan atmósfera de CO_2 , y empleado en nuestras experiencias, y al objeto de obviar este inconveniente haciendo menos laboriosas las valoraciones, se han buscado otros disolventes del cloruro estannoso encontrando que las disoluciones en mezcla de glicerina-etanol apenas son oxidadas por el oxígeno atmosférico y su factor se mantiene prácticamente invariable a lo largo de un mes sin que sea necesario tomar precauciones especiales para protegerlas de la luz y del aire. El poder reductor del Sn (II) en estas disoluciones es sensiblemente el mismo que el de las clorhídricas, como se comprueba por las medidas de sus potenciales respectivos.

De esta manera, se propone por vez primera, una disolución de cloruro estannoso en mezcla de tres partes de glicerina y una de etanol, como reactivo para valoraciones reductimétricas.

7. Se hace un estudio potenciométrico utilizando un valorador RADIOMETER TIPO TTT 1, con electrodos de platino, como indicador, y de calomelanos saturado, como referencia, del comportamiento de cada una de las dos soluciones de cloruro estannoso, en ácido clorhídrico y en glicerina-etanol, frente a distintas disoluciones 0,1 N de los cationes y aniones que en la primera parte de esta Memoria se ha visto que pueden ser reducidos por el cloruro estannoso en medio de carbonato sódico, añadiendo cuando es necesario, agentes complejantes adecuados para evitar la formación de precipitado si se trata de un catión a valorar, obteniéndose los siguientes resultados:

a) El Bi (III), mantenido en disolución en presencia de tartratos, citratos o AEDT y en disolución saturada de carbonato sódico, se reduce cuantitativamente a Bi(O), pero no existen saltos definidos de potencial en las proximidades de la equivalencia.

b) La Ag (I), mantenida en disolución por formación de su complejo amoniacal, también se reduce cuantitativamente, pero aunque se obtienen saltos de potencial muy amplios, no se encuentran valores constantes y reproducibles, posiblemente por no disponer de electrodo indicador adecuado, y también por la posible influencia del oxígeno atmosférico dados los valores muy negativos del potencial.

c) Igualmente las disoluciones de Au (III) y de Te (IV) son precipitadas cuantitativamente al estado elemental, pero ni en uno ni en otro caso el curso potenciométrico de la valoración señala procesos reproducibles ni valores constantes del potencial.

d) Se estudia igualmente la reducción del anión permanganato y aunque potenciométricamente se constata una variación paulatina del valor del potencial con un salto de unos 200 mV., no se logran resultados reproducibles al variar la concentración de permanganato, posiblemente porque la precipitación de mangánitos diversos influyan en el proceso. Diversas tentativas de valoración en presencia de pirofosfato, oxalato o fluoruro sódicos, para evitar la precipitación de compuestos de Mn (IV), tampoco fue-

ron efectivas porque en estos casos el compuesto de Mn (VII) es reducido parcialmente a Mn (III) y parte a Mn (IV).

e) También se ha estudiado la reducción del hipoclorito sódico; en este caso, sólo con la disolución clorhídrica de Sn (II), ya que el anión actúa sobre la mezcla glicerina-etanol. Se obtienen fluctuaciones del potencial muy variadas, aunque los saltos del potencial en las proximidades de la equivalencia son muy amplios. Para evitar la posible acción secundaria del cloro libre que suelen contener las soluciones de hipocloritos alcalinos, se hicieron tentativas de valoración con disoluciones de hipoclorito cálcico y de Cloramina T, encontrando la imposibilidad de valoración con este método, a menos que se trabaje en atmósfera inerte.

Como en principio, se encontraron muy buenos resultados con disoluciones de ferricianuro potásico y de dicromato potásico, se escogieron estos oxidantes para hacer un estudio completo de su valoración por el procedimiento que nos ocupa.

8.^a Se hace un estudio exhaustivo de la valoración del ión ferricianuro por el Sn (II) en presencia de carbonato sódico, fijando la influencia de la concentración de carbonato sódico, del oxígeno atmosférico, de la concentración de ferricianuro y de las diferencias entre las disoluciones clorhídricas y en glicerina-etanol del Sn (II), y estableciendo un procedimiento operatorio sencillo para la valoración de ferricianuros en disoluciones saturadas de carbonato sódico, que no es influenciado por el oxígeno atmosférico, ni por la concentración del ferricianuro en las cantidades que corrientemente se utilizan en los análisis habituales, y que el proceso ocurre lo mismo con disoluciones clorhídricas de Sn (II) que con las de glicerina-etanol.

Se fijan las variaciones del potencial y se construye la gráfica correspondiente.

9.^a Aunque el propio ferricianuro actúa de autoindicador, decolorándose la disolución en el punto de equivalencia, y con objeto de poder utilizar el método cuando no se disponga de potenciómetro o en disoluciones coloreadas o turbias, se han ensayado diversos indicadores redox de punto final, dentro de los pocos que la bibliografía consigna para su empleo en medio alcalino, encontrando que de dichos indicadores solamente se ob-

tienen virajes, y no muy claros, con la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario, cuyos cambios de color dependen fundamentalmente de la forma en que ha sido preparado, y se sugieren las modificaciones adecuadas para la elaboración del indicador.

Se obtuvieron resultados excelentes empleando como indicador de punto final el complejo amoniacal de la plata, basándonos en el hecho de que la plata es reducida en este complejo a un potencial ligeramente inferior al que nos marca el punto final de reducción del ferricianuro. De esta manera se consiguen simultáneamente dos objetivos: de una parte exaltar el potencial oxidante del sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ por precipitación del ferrocianuro de plata y de otra, la perfecta detección del punto final por el color pardusco de la plata precipitada.

Como no existen antecedentes bibliográficos de haber sido utilizado este sistema indicador, se propone en esta Memoria por vez primera.

10. Se aplica el procedimiento a la determinación del ferricianuro contenido en un pigmento azul a base de azul de Turnbull, y en mezclas de azules de Turnbull y de Prusia.

Los pigmentos se atacan por disolución concentrada de carbonato sódico y en la disolución separada de los hidróxidos de hierro precipitados, se valora el ferricianuro por el procedimiento que se ha descrito.

Este método es más exacto que los procedimientos empíricos, carentes por lo general de rigor científico, que consignan los textos de análisis químico aplicado.

11. Se hace un estudio amplio de la valoración de los cromatos, teniendo en cuenta todas las variables que afectan al proceso, y se establece un proceso operatorio en el que, por vez primera, se consigue valorar cromatos en medio alcalino sin recurrir a atmósfera inerte ni a reactivos reductimétricos poco estables.

Como en el caso del ferricianuro se fijan las variaciones del potencial y se construye la gráfica correspondiente.

12. Dada la dificultad de apreciar visualmente el punto de equivalencia en esta valoración por el intenso color verde del $\text{Cr}(\text{III})$, lo que obliga a una detección potenciométrica del mismo,

se buscó insistentemente un indicador redox del punto final, ensayando todos los propuestos por la bibliografía que nos fueron asequibles, así como otros de precipitación análogos al del complejo amoniacal de la plata empleado para el ferricianuro.

Sólo se encontraron resultados aceptables empleando como indicador la dimetilgloxima ferrosa con la que se obtiene un viraje de color al rosa púrpura en el punto de equivalencia.

Este hecho es interesante ya que, por vez primera, se emplea la dimetilgloxima ferrosa como indicador de manera inversa a como se emplea corrientemente.

13. Una aplicación de gran interés práctico por el método que se propone para la valoración de cromatos radica en el hecho de que mediante ella se pueden resolver fácilmente problemas de cromatos con reductores que son perfectamente compatibles en medio alcalino pero no en medio ácido, y cuya resolución por los métodos ordinarios de análisis implica procesos laboriosos y a veces de muy difícil resolución. Como ejemplo se han ensayado mezclas de cromatos con sulfitos, tiocianatos y ioduros en cantidades variables de los mismos, encontrándose siempre buenos resultados.

14. Asimismo y también como interesante aplicación práctica del método se determina por este procedimiento el contenido en productos de alto contenido en este metal difícilmente solubles en ácidos y que exigen una disgregación alcalina oxidante y en cuyo extracto acuoso puede valorarse el cromato sin acidulación, después de ajustar el pH al medio alcalino conveniente.

De esta forma se ha determinado el cromo en un acero tipo fuertemente aleado, en un ferrocromo tipo y en una cromita. En cada caso los resultados encontrados han sido satisfactorios.

15.—Se ha intentado efectuar una valoración sucesiva de cromatos y ferricianuros dado que los respectivos saltos de potencial en los puntos de equivalencia correspondientes están suficientemente distanciados. No se encontraron resultados concordantes porque, al parecer, el ferricianuro induce la prematura reducción del cromato, por lo que ambas reducciones se superponen.

Un intento de distanciar los potenciales respectivos utilizando el complejo amoniacal de la plata como exaltador del poder oxidante del ferricianuro, tampoco dio resultados satisfactorios.

Este problema queda resuelto haciendo una valoración conjunta de ferricianuros y de cromatos en una toma de muestra empleado dimetilglioxima ferrosa como indicador de punto final. En otra toma igual se reduce en medio alcalino de carbonato sódico el ferricianuro a ferrocianuro por ebullición con peróxido de hidrógeno, y se valora luego el cromato que no ha experimentado alteración por el agua oxigenada.

BIBLIOGRAFIA

- (1) S. ARRIBAS.—*Marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros*. Rev. Fac. Cienc. Universidad de Oviedo, 2, 105 (1961).
- (2) R. TAMINI Y MANOHAR-LAL.—*Anal. Chim. Acta*, 17, 367, 372 (1957); 21, 1 (1959); 22, 311 (196).
- (3) C. B. SALARIA.—*Anal. Chim. Acta*, 21, 313 (1959).
- (4) R. MORO.—*Tesis doctoral* Rev. Fac. Cienc. Universidad de Oviedo, IV, 2, 5 (1963).
- (5) S. ARRIBAS Y R. MORO.—*Inf. Quím. Anal.*, 17, 5 (1963).
- (6) S. ARRIBAS Y R. MORO.—*Inf. Quím. Anal.* (en prensa).
- (7) S. ARRIBAS Y R. MORO.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quím.*, (en prensa).
- (8) P. PASCAL.—“*Nouveau Traité de Chimie Minérale*”, vol. VIII. Masson, Paris (1963).
- (9) G. CHARLOT.—“*L'Analyse Qualitative et les Reactions en Solutions*” 4e ed. Masson, Paris (1957), pág. 84.
- (10) F. BURRIEL, F. LUCENA Y S. ARRIBAS.—“*Química analítica cualitativa*”, 4.º ed. Paraninfo, Madrid, 1964, pág. 270
- (11) N. TANANAIFF.—*Z. anorg. allgem. Chem.*, 133, 372. (1924).
- (12) F. FEIGL.—*Spot Test in Inorganic Analysis*, 5.ª ed. Elsevier Publishing Co. New York, 1958, pág. 111.
- (13) F. BURRIEL, F. LUCENA Y S. ARRIBAS.—*Ob. cit.* (10), pág. 288.
- (14) G. CHARLOT.—*Ob. cit.* (9), pág. 249.
- (15) G. CHARLOT Y R. GAUGIN.—*Les Méthodes d'Analyse des Réactions en Solution*. Masson, Paris (1951), pág. 210.
- (16) F. BURRIEL, F. LUCENA Y S. ARRIBAS.—*Ob. cit.* (10), pág. 60.
- (17) Valores tomados de W. M. LATIMER.—*The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2.ª ed. Prentice-Hall, Inc. N. Y. 1952.
- (18) MIYAMOTO.—*Bull. Chem. Soc. Japón*, 2, 155 (1927); 7, 56 (1932).
- (19) FILSON Y WALTON.—*J. Phys. Chem.* 36, 740 (1932).
- (20) LACHMAN Y TOMPKIS.—*Trans Far-Soc.*, 40, 130 (1944).
- (21) Z. G. SZABO Y E. SUGAR.—*Anal. Chim. Acta*, 6, 292, (1952).
- (22) HALINA BASINSKA Y WISLAW RICHCIK.—*Talanta*, 10, 1299 (1963).
- (23) ABEL.—*Monatsch.* 85, 949 (1954).
- (24) HARING Y WALTON.—*J. Phys. Chem.*, 37, 133 (1933); 37, 375 (1933).
- (25) BAKER.—*J. Apply. Chem.* Londres, 3, 323 (1953).
- (26) SHAH.—*Dissert. Abstr.*, 17, 1316 (1957); *Anal. Abstr.* 5, 766 (1958).
- (27) O. SLETTEN Y C. BACKS.—*J. Am. Water Works. Assoc.*, 53, 1031 (1961); *Chem. Abstr* 55, 22321-C (1961).
- (28) A. HENRIKSEN.—*Analyst*, 88, 898 (1963).
- (29) HANTSCH.—*Z. Anorg. Chem.* 20, 289 (1902).

- (30) F. BERMEJO.—*Química Analítica Cuantitativa*, 2.^a ed. Imprenta de Seminario Conciliar. Santiago de Compostela (1963), pág. 778.
- (31) Z. G. SZABO Y E. SUGAR.—*Op. cit.* (21), pág. 302.
- (32) E. MÜLLER Y O. DIEFENTHALER.—*Z. anorg. Chem.*, 418 (1910).
- (33) LEWIS Y SARGENT.—*J. Am. Soc.*, 31, 355 (1909).
- (34) E. MÜLLER.—*Z. Phys. Chem.* 88, 46 (1914).
- (35) I. M. KOLTHOFF.—*Z. anorg. Chem.*, 110, 143 (1920).
- (36) C. DEL FRESNO Y L. VALDÉS.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quim.* XXVII, 368 (1929), y *Z. anorg. Allg. Chem.*, 183, 251 (1929).
- (37) H. WILLARD Y G. MANALO.—*Anal. Chem.* 19, 162 (1947).
- (38) G. CHARLOT.—*Ob. cit.* (9), pág. 68.
- (39) H. BOLLEBACH Y E. LUCHMANN.—*Z. anorg. Chem.*, 60, 446 (1909).
- (40) P. E. BROWNING Y H. E. PALMER.—*Z. anorg. Chem.*, 59, 71 (1908) y 62, 218 (1909).
- (41) M. E. M. ERKER.—*Rec. Trav. Chim.*, 13, 36 (1894).
- (42) H. E. PALMER.—*Z. anorg. Chem.*, 67, 317 (1910).
- (43) C. SCAGLARINI.—*Att. X Cong. Vat. intern. Chim.* 30, 466 (1929).
- (44) O. TOMICEK.—*Rec. Trav. Chim.*, 44, 410 (1925).
- (45) O. TOMICEK Y F. FREIBERGER.—*J. Am. Chem. Soc.* 57, 801 (1935).
- (46) CIBA.—*Rev.* 4, 1931. (1941).
- (48) G. CHARLOT.—*Bull. Soc. Chim.*, 6, 977, 1447 (1939).
- (47) A. IONESCU Y V. VARGOLICI.—*Bull. Soc. Chim. Rumania*, 2, 38 (1920).
- (49) C. DEL FRESNO Y O. MAIRLOT.—*Rev. Acad. Ciencias*, Madrid, 30, 315 (1933).
- (50) F. L. HAHN.—*Z. angew. Chem.* 40, 351, (1927).
- (51) P. DIKENS Y G. MAASSEN.—*Arch. für Eisenhüttenwess*, 9, 44, (1935).
- (52) M. G. BAPAT Y S. V. TATWAWADI.—*Z. Anal. Chem.*, 156, 213, (1957) y 163, 291 (1958).
- (53) B. R. SANT.—*Anal. Chim. Acta*, 19, 205 (1958) y *Z. Anal. Chem.*, 145, 257 (1955); 158, 205 (1958) y *Anal. Chim. Acta*, 19, 253 (1958).
- (54) F. BURRIEL, F. LUCENA Y S. ARRIBAS.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quim.*, 50 B, 289 y 303 (1954) y *Anal. Chim. Acta*, 10, 30 (1954).
- (55) S. ARRIBAS.—*Tesis doctoral*. Publicaciones Fac. Ciencias. Universidad de Oviedo, 1953.
- (56) F. LUCENA Y SÁNCHEZ.—*Talanta* 1, 305, (1958).
- (57) SUSEELA B. SANT.—*Z. anal. Chem.* 168 (2), 112-115 (1959).
- (58) TATWAWADI.—*Z. Anal. Chem.*, 168 (1), 15-17, (1959).
- (59) V. D. ANAND.—*Z. Anal. Chem.* 174 (3), 192-193, (1960).
- (60) L. ERDEY, G. SVEHLA.—*Z. Anal. Chem.* 163, 6-11, (1958).
- (61) L. ERDEY, G. SVEHLA.—*Z. Anal. Chem.*, 167 (3), 164-172 (1959).
- (62) L. ERDEY, G. SVEHLA Y KOLTAY.—*Anal. Chim. Acta*, 27 (2), 164-168 (1962).
- (63) L. ERDEY, KOLTAY Y SVEHLA.—*Anal. Chim. Acta*, 27 (4), 363-365, (1962).
- (64) F. SOLYMOSI Y A. VARGA.—*Anal. Chim. Acta* 17, 608, (1957).
- (65) F. SOLYMOSI Y J. CSIK.—*Chemist Analyst*, 49 (1), 12-13, (1960).
- (66) MITSUO KIBOKU.—*Japan Analyst*, 10 (1), 19 (1961); *Anal. Abstr.* 2142 (1963).
- (67) C. DEL FRESNO Y L. VALDÉS.—*Anal. R. S. Esp. Fis. Quim.* 27, 595 (1929).
- (68) I. M. KOLTHOFF.—*Fharm. Wekblad*, 59, 66 (1922).
- (69) F. BERMEJO.—*Ob. cit.* (30), pág. 757.
- (70) S. ARRIBAS.—*Tesis doctoral*. *Op. cit.* (55), pág. 19.
- (71) H. WILLARD Y YOUNG.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 5, 154, (1953).
- (72) N. FRUMINE Y MUSTAFIN.—*Zhur. Anal. Chim.*, 15 (6), 671, (1960). *Anal. Abstr.* 635 (1962).

- (73) L. ERDEY.—*Chemist. Analyst.*, 48, 106 (1959).
- (74) L. ERDEY E I. KASA.—*Talanta*, 10, 1273 (1963).
- (75) G. CHARLOT.—*Bull. Soc. Chim.* 6, 970. (1939); 6, 1447. (1939) y 7, 144 (1940).
- (76) J. BITSKEI.—*Acta Chim. Acad. Sci. Hunhar*, 10, 313, (1957), *Anal. Abstr.* 8 (1958).
- (77) W. SCOTT.—*Standard Methods of Chemical Analysis*, 4.^a ed. vol. II, (1927), pág. 1196.
- (78) V. VILLAVECHIA.—*Tratado de Química Aplicada*. Ed. 1918. G. Gili. Barcelona. vol II, pág. 548.
- (79) BERL-LUNGE D'ANS.—*Métodos de Análisis Químico Industrial*. Vol. V, parte 2.^a, (1948), pág. 1121.
- (80) KASNER.—*Arch. Pharm. Weckblad* 51, 330 (1886).
- (81) C. DEL FRESNO Y E. MAILOT.—*Anal. R. S. Esp. Fis, Quim.* XXX, 254. (1932).
- (82) C. DEL FRESNO Y E. MAILOT.—*Anal. R. S. Esp. Fis, Quim.* XXXI, 122 (1933).
- (83) LINGANE Y KOLTHOFF.—*J. Am. Chem. Soc.*, 62, 852. (1940).
- (84) GMELINS.—*Teil A Lieferung 2. System-nummer* 52. (1963), pág. 680 y siguientes.
- (85) I. V. PYATNITSKII Y A. KH. KLIBUS.—*Ukr. Khim. Zhur*, 29, (3), 245-251 (1963); *Anal. Abstr.*, 484 (1964).
- (86) GMELINS.—*Loc. cit.* (84), pág. 696.
- (87) K. WEBER Y S. AASPERGER.—*J. Chem. Soc.*, 25, 2119. (1948).
- (88) GMELINS.—*Loc. cit.* (84), pág. 648.
- (89) G. CHARLOT.—*Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analysis Quantitative Minérale*, 4.^a ed. Masson et Cie. Paris (1961), pág. 379.
- (90) M. JEAN.—*Précis d'Analyse Chimique des Aciers et des Fontes*. Dunod. Paris. 1949. pág. 191.
- (91) ASTM. *Methods Chemical Analysis of Metals*, (1960), pág. 132.
- (92) S. ARRIBAS JIMENO.—*Química e Industria*. VI (1959), 131.
- (93) BERL-LUNGE D'ANS.—*Métodos de Análisis Químico Industrial*, tomo II, 2.^a parte. (1949), pág. 523.
- (94) *Análisis de Metales. Métodos de Control Industrial*. Comisión Especial de Químicos de la Sociedad de Metalúrgicos y Mineros Alemanes. Tomo I. Aguilar. 1958, pág. 518.
- (95) *Analyse des Matières Minérales*. Alberti y Charles Meurice. Dunod. Paris. 1954, pág. 504.
- (96) *Análisis de Metales. Métodos de Arbitraje*. Comisión Especial de Químicos de la Sociedad de Metalúrgicos y Mineros Alemanes. Aguilar. Madrid 1953. pág. 224.

El presente trabajo constituye la tesis Doctoral del autor, efectuado bajo la dirección del Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Oviedo, don Siro Arribas Jimeno y que fue presentada el día 11 de junio de 1964 ante el Tribunal constituido por:

Excmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire (Presidente).

Excmo. Sr. Dr. D. Francisco Buscaróns Ubeda.

Illmo. Sr. Dr. D. Francisco Bermejo Martínez.

Illmo. Sr. Dr. D. Siro Arribas Jimeno (Director) y

Illmo. Sr. Dr. D. Rafael Usón Lacal (Secretario), habiendo sido calificado de "Sobresaliente cum laude".

ALTAS Y BAJAS EN NOMENCLATURA MINERALOGICA DURANTE EL AÑO 1963

POR

ELENA SANZ FUENTES

Laboratorio de Petrología y Mineralogía

Se relacionan a continuación por orden alfabético las especies minerales que han aparecido como nuevas en el Journal of the Mineralogical Society of America, durante el año de 1963. Indicamos brevemente algunas propiedades, la composición, procedencia del mineral, autor y bibliografía. También incluimos relación similar de las especies que por estudios más detallados dejan de considerarse como tales.

Por último, se incluye una relación de nombres mineralógicos que la Comisión on New Minerals and Mineral Names, I. M. A. considera se deben emplear en aquellos casos en que el mineral figura de antiguo con dos o más nombres

ALTAS

Akaganeita.—Este mineral ya había sido citado por el Profesor Nambu de la Universidad de Sendai (Japón), pero su fórmula, correspondiente a un hidróxido de hierro, ha sido estudiada

recientemente y parece ser corresponde a un mineral físicamente parecido a la limonita y del sistema tetragonal.

Apareció en la Mina de Akagané, Iwate Prefecture (Japón) y se origina a partir de pirrotita. El nombre ha sido aprobado por la Comisión de nuevos minerales (IMA) y procede de la mina donde fue encontrado por primera vez.

Establecido por Mackay en MINERAL MAG 33 (1962).

Aksaita.—Apareció en una roca de grano fina acompañado de Kieserita, anhidrita y preobrashenskita en Ak-Sai (Katakhstan).

Se presenta en forma de cristales alargados prismáticos con estrías insolubles en agua, pero muy solubles en ClH. Corresponde a la fórmula:



A la luz y en pequeños cristales es incoloro.

El nombre procede de la localidad donde se encontró.

Establecido por Blazco, Koudratleva y Yarzhemskii en ZAPISKI; VSES MINERALOG OBSHCH 91 (4) (1962).

Bearsita.—En la zona de oxidación de un depósito polimetálico hipogéneo que contiene arsenopirita molibdenita y galena principalmente, así como menores cantidades de otros sulfuros y sulfoarseniuros.

Es un nuevo mineral de arsénico, de fórmula aún no muy clara y que se presenta en formas de finas incrustaciones y agregados fibrosos. El nombre se debe a su composición (es decir, un nuevo arseniato de berilo).

Establecido por Kapchenova y Sidorenko en ZAPISKI VSES MINERALOG OBSHCH 91 (1962).

Beta-alumohidrocalcita.—Apareció en forma de agregado fibroso ocupando las fisuras de una pizarra carbonífera y parece ser es ortorrómbico. Según el Am. Mineralógico requiere comprobación por rayos X.

Establecida por Morawiecki en PRZEGLAD GEOL. 9 (7) (1961), en Polonia.

El nombre es el de la composición aproximada.

Beta-lomonosovita = Metalomonosovita, Lomonosovita y Ortholomonosovita.—Parece ser corresponden a las fórmulas respectivas: $\text{Na}_2\text{TiO}_2\text{Si}_2$ o $\cdot \text{PO}_3\text{Na}$, y $\cdot \text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \text{PO}_4 \text{Na}_3$, y parece ser se forman debido a la rápida reacción del P con agua. Se han encontrado en las pegmatitas alcalinas del Macizo de Lovozero en la Península de Kola. Sus propiedades son muy semejantes. Los nombres se deben a que contienen PO_3Na y PO_4Na_3 (Metalomonosovita y Ortholomonosovita, respectivamente).

Establecidas por Gerasimovskii y Kazakova en DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR. Somenov, Organova y Kukharchik en KRISTALLOGRAFIYA 6 (1962), y Belov y Organova en GEOKHEMIYA (1962) y GEOCHEMISTRY (1962), en Rusia.

Birilinguccita (Hoferita) y Nasinita.—Son dos boratos naturales correspondientes a las fórmulas $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que originariamente se pensó eran un mismo mineral.

Aparecen ambos en incrustaciones o canalitos en el Lardarello (Toscana-Italia). La masa terrosa tiene un color que varía del amarillo naranja al gris oscuro de la que no es posible separar mecánicamente los componentes.

El nombre de Hoferita está dedicado al químico Uberto Francesco Befer que identificó el ácido bórico en 1777, pero se emplea más el de Birigunocita del alquimista Vannoccio Biringuccio para evitar confusiones, pues Hoferita se usó también para nombrar la nontronita. El nombre de Nasinita es el del químico Raffaello Naisini (1854-1931).

Establecida por Cipriani y Vannucci en PTS. I y II AHI. ACCAD. NAZIONALE LINGUA ITALIANA 30 (1961) y 31 (1961).

Bokita.—Es de color negro con un tono marrón y brillo semimetálico. Es ligeramente soluble en los ácidos calientes, dando una solución de color verde pálido. Es soluble en NaOH y KOH. En tubo cerrado da agua y funde a 950° . Corresponde a la fórmula:



Aparece en forma de venillas rellenas de las fisuras de piza-

rras carbonosas vanadíferas en el área de Balasaukandyk. Perteneció al grupo de la Corvusita.

El nombre es el del geólogo Iván Ivanovich Bok.

Establecido por Ankinovich en ZAPISKY VSES MINERALOG OBSHCH 92 (1963).

Chervetita.—Aparece en cristales casi incoloros de 1 mm. a varios cms. y a veces pseudomorfo con la francevillita. Es incoloro o grisáceo parduzco con rayas blancas y brillo adamantino. La fórmula claramente corresponde a $Pb_2V_2O_7$ sin otros elementos extraños.

Aparece asociada con francevillita y más raramente con wulfenita en la zona de oxidación de la mina Mounana (de uranio) en el Departamento Haut Ogoone (República de Gabón).

Está dedicado a Jean Chervet, mineralogista francés.

Establecido por Bariand, Chantret, Pouget, y Rimsky en BULL. SOC. FRANC. MINERAL. CRIST. 86 (1963).

Djurleita.—Es un nuevo sulfuro de cobre de fórmula $S Cu_{1.96}$. Estudiado por rayos X muestra que el producto natural es idéntico al obtenido sintéticamente. Como datos físicos sólo se da la dureza, comprendida entre 6.5-7.3.

Como localidades ha sido citado en Ani Mine Akita Pref. (Japón), Osarizawa Mine y Rendaije Mine (Japón) y Nakansi Mine.

El nombre procede del autor de la síntesis: Djurle.

Establecida por Roseboom Jr en Am. Mineralog 47 (1962) y Morimoto en MINERAL JOUR (Japón) 1962.

Dzhezkazganita.—Ha sido encontrado en los depósitos del Río Dzhezkazganita, del cual toma el nombre y va asociado a los minerales de Cu y Re.

En agregados colomórficos y finas venillas dentro de la bornita y chalcocita azul. Reemplaza a la bornita y es amorfo.

No hay fórmula establecida y sólo parece contiene Re (es un mineral de Re debido a su alto contenido), Co, Fe, Ni, Zn, Mo y Pb en cantidades del 0,5-1 por 100.

Establecido por Poplavko, Marchukova y Sh-Zak en DOKLADY AKAD NANK SSSR 146 (1962).

Fabianita.—Corresponde a la fórmula $\text{Ca B}_3\text{O}_5 (\text{OH})$ y es casi insoluble en agua, pero soluble en ClH y NO_3H . Se presenta en forma de cristales monoclinicos prismáticos. Es incoloro, pero presenta fluorescencia pardo-amarillenta.

Aparece en rocas salinas en las perforaciones efectuadas cerca de Diepholz (Alemania).

Dedicado al geólogo Hans Joachim Fabian.

Establecida por Gaertner, Roese y Kuhn en *Naturwissenschaften* 49 (1962) y Kali u Steinsalz 3 (1962).

Fenghuangita.—Es semejante al apatito, pero contiene Ce y Th y corresponde a $(\text{Ca}_{2.15} \text{Ce}_{1.80} \text{Th}_{0.75})_{4.8} [(\text{Si}_{1.8} \text{B}_{0.72} \text{C}_{0.48})_{3.0} \text{4} (\text{OH}) \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$.

El mineral se disuelve lentamente en ClH frío y reacciona con ClH como NO_3H y SO_4H_2 . Es amorfo.

Aparece en diques dentro de la foyaita biotítica en un complejo alcalino introducido en las calizas del Cámbrico.

La localidad no se indica, pero el nombre hace referencia a la misma.

Establecido por Chi-Jui y Yuang Lung en *SCIENTIA SINICA*, 11 (5) (1962).

Garronita.—Corresponde a la fórmula $\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 13,5 \text{H}_2\text{O}$ y aparece en agregados radiados y amigdalares. El color y la dureza son semejantes a los de la phillipsita.

Se encontró dentro de los basaltos terciarios del este de Antrim al este de Freeland. Es una zeolita.

El nombre es el del Garrón Plateau en el área de Antrim, donde el mineral apareció por primera vez.

Establecida por Walker en *MINERAL*, MAG 33 (1962) y Barrer, Bultitude y Kerr en *JOUR, CHEM. SOC.* 294 (1959).

Gugianita.—Es un nuevo mineral de berilio relacionado con el grupo de la melilita que corresponde la fórmula $\text{Ca}_2\text{Be Si}_2\text{O}_7$. Es soluble en ClH , NO_3H y SO_4H_2 . Tetragonal, incoloro, transparente, con brillo vítreo y fractura irregular. Apareció en las rocas de un "skarn".

El nombre es el de la localidad, la aldea de Gugia.

Establecido por Chi-Jui Peng, Rung Lung Tsao y Zu-Rung Zo en SCIENTIA SINICA 11 (1962).

Huanghoita.—Corresponde a la fórmula $Ba TR(CO_3)_2 F$ y $Ba Ce (CO_3)_2 Fe$. Si bien las tierras raras están parcialmente reemplazadas por Th y el Ba por Sr. Es muy soluble en ClH.

Forma masas laminares de color amarillento miel a amarillo verdoso. Es traslúcido y con brillo graso. Fractura irregular. Va asociado y está muy extendido en yacimientos hidrotermales ligados a calcita y dolomita.

El nombre procede del río HUANG-HO, cerca del cual apareció.

Establecido por Semenov y P'ei-Shan-Chang en SCIENTIA SINICA (10) (1961) y 11 (1962).

Iranita.—Mineral del Pb que corresponde a la fórmula $Cr O_4 Pb.H_2O$. Soluble en disolución de CO_3Na_2 caliente y aparece en cristales de color amarillo azafranado, con brillo vítreo.

Fue encontrado en muy pequeñas cantidades en la antigua mina de Sabarz, al NW. de Anarak en el Irán Central. Va asociada a otros cromatos. El nombre recuerda el país donde fue encontrado.

Establecido por Bariand y Herpin en Bull. SOC. FRANC MINERAL CRIST: 86 (1963).

Kalistrowtita.—Es incolora, transparente y de brillo vítreo, frágil e insoluble en agua, pero soluble en ClH caliente, con separación de $SO_4 Sr$. Corresponde a la fórmula $K_2Sr(SO_4)_2$, trigonal e isoestructural con la palmierita.

Aparece en forma de cristales prismáticos alargados, en depósitos salinos que contienen anhidrita, arcilla y dolomita, pero con poca silvinita. Fue hallada en la perforación de un depósito salino en Alshtan, Bachir Autónomows-SSR y se orina probablemente al reaccionar la silvinita con disoluciones que contienen Sr.

El nombre se debe a su composición.

Establecida por Voronova en ZAPISKI VSES, MINERALOG. OBSHCH 9 (1962).

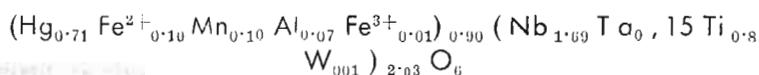
Jimboita.—Corresponde a la fórmula $Mn_3(BO_3)_2$ y es soluble en los ácidos ortorrómbico y no piezoléctrico. Es de color castaño púrpura claro, con brillo vítreo, pero al microscopio es incoloro.

El mineral apareció en bandas con minerales carbonatados de la Mina Karo en la ciudad de Kamuna Pret Tochigi (Japón) y se ha formado probablemente por reacción metasomática del B_2O_3 con redocrosita.

Está dedicada al profesor Kitora Jimbo, fundador del Instituto Mineralógico de la Universidad de Tokio.

Establecido por Watawabe, Kato, Matsumoto e Ito en PROC: JAPAN ACAD. 39 (1963).

Magnocolumbita.—Corresponde a la fórmula:



Aparece en cristales aciculares y tabulares de color negro a negro parduzco y brillo semimetálico. Raya marrón oscura y fractura irregular.

El mineral apareció en una pegmatita de Kugi-Lial, Sudoeste del Pamir, dentro de unos mármoles dolomíticos y está frecuentemente ligado a ilmenorutilo. El nombre se debe a su composición.

Establecido por Mathias, Roseovski, Shostitsh y Kumskova en DOKLADY ADAD. NANK. SSSR 148 (1963).

Moncheita y Kotulskita.—Son dos nuevos minerales de la composición de la Micheita, de los que ya se conocían datos en 1962. Aparecen en las calcopiritas de los depósitos de Monchegorsk.

La moncheita está en granos de color gris acero, con brillo metálico. Corresponde según el análisis a $(Pt, Pd)(Fe, Bi)_2$. El nombre lo toma de los depósitos de Monchegorsk y Monche Tundra, donde ha sido hallado.

La kotulskita es hexagonal y corresponde a $Pd(Te, Bi)_{1.2}$. Su nombre es el del geólogo ruso Wladimir Klemenevich Kothulski, investigador de los depósitos de sulfuros de Cu-Ni.

Establecida por Genkin, Zhuravlev y Smirnova en ZAPISKI USES MINERALOG. OBSHCH 92 (1) (1963).

Nordstrandita.—Se ha encontrado una pequeña muestra con gohetita y cuarzo y corresponde a $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Es transparente, con color anaranjado coral a anaranjado rojizo debido a la gohetita. Es rómbico en cristales tabulares.

Dedicado a R. A. Van Nordstrand que lo obtuvo sintéticamente en 1956.

Establecida por Wall, Wolfenden, Beard y Deans en NATURE 196 (1962) y Hathaway y Schlanger en NATURE 196 (1962).

Pravdita.—Mineral de tierras raras con predominio del Ce y de fórmula $4 \text{O Ca. TR}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Si O}_2$.

Es poco soluble en los ácidos, con los que da un ligero precipitado amarillo naranja. Amorfo y de color amarillo miel a parte oscuro. Frágil, con fractura irregular y no exfoliable. No es luminiscente, pero sus productos de alteración secundaria tienen luminiscencia verde intensa.

Apareció en las pegmatitas sieníticas con biotita y nefelina del Complejo de Ishim, Central Kazaktan.

El nombre está dedicado al diario Pravda. Es el primer mineral que tiene nombre de periódico.

Establecido por An. Nurl/Baev en DOKLADY AKAD. NANK. SSSR. 147 (1962).

Rijkeboerita.—Los análisis dan la fórmula $\text{A}_{0.35}\text{B}_2 \text{O}_{5.32} (\text{H}_2\text{O})$ donde A = Ta (predominantemente), Nb, Ti, Sn, El mineral es análogo a la pandaita (pirocloro de Ba).

Ha sido concentrado a partir de depósitos aluviales ricos en casiterita, de una pegmatita de Chi-Chico, Sao Joao e Rei, Minas Gerais, Brasil.

El nombre le ha sido dado en honor de A. Rijkeboer, jefe del Departamento N. V. Hollandse Metallurgisen Industriel Billiton, Arnhem, Netherlands, que hizo el análisis.

Establecido por Van Deer Veen en VERHANDEL KON. NEDERLANDS GEOL. MIJNBOUWKUNDING GENOOTSCHAP GEOL SERV. 22 (1963).

Roquesita.—Es el primer mineral de indio conocido Cu Ln S_2 . Apareció en inclusiones dentro de la bornita de Charrie, Allier (Francia). Asociada a calcopirita, covellina, etc.

Reacciona bien con NO_3H conc. y es de color gris con un ligero tinte azulado.

El nombre le ha sido dado en honor del Pr. Meurice Roques, de la Universidad de Clermont Ferrand, Francia.

Establecida por Picot y Pirror en Bull. Soc. Franc. Mineral 86 (1963).

Sibirskita.—Nuevo borato de Ca, de fórmula: $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH}_2)_2\text{O}^\circ \text{Ca H BO}_3$. Es soluble en ácido acético y clorhídrico, pero insoluble en agua. Rómbico aparece en agregados granujientos de color gris oscuro. En lámina fina incoloro y no pleocrómico.

Apareció en un "skarn" cerca del contacto de las calizas del Cámbrico Medio con granitos, pero no se da la localidad.

El nombre, probablemente, sea debido a Siberia.

Establecida por Nin. Vasilkova en ZAPISKI VSES. MINERALOG. OBSHCH 91 (1962).

Sonolita.—Es un nuevo silicato de Mn de fórmula: $4\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{Mn}(\text{OH}_1\text{F})_2$. Similar a la clinohumita. De color naranja rojizo mate. Aparece en granos finos prismáticos en Sono (Hanawa) y en otras minas de Mn, principalmente en las formaciones paleozoicas de Japón.

El nombre procede de la Mina Sons donde fue encontrado por primera vez.

Establecida por Mayumi Yoshinaga en MEM. FAC. SCI. KIUSHI. UNIV. SER. D. GEOL. 14 (1963).

Stenonita.—Corresponde a la fórmula $(\text{Sr}_1\text{Ba}_1\text{Na})_2\text{Al P}_5(\text{CO}_3)$. Monoclínico e incoloro o blanco. Brillo vítreo. Presenta exfoliación en tres direcciones.

Apareció en la mina de criolita de Ivigtut, principalmente en la zona de contacto con masas ricas en fluorita.

Dedicado a Nicholaus Stenoni (Nicolás Steno) forma latinizada utilizada por Niels Steensen.

Establecida por Hans Pauly en MEDD ON GRONLAND 169 (1962).

Sudoita.—Es un nuevo mineral estratificado con las arcillas de Knollenmergel-Keuper y que ha sido clasificada dentro de un conjunto de cloritas. Forma series isomórficas con un filosilicato de dicho grupo.

Se forma por alteración hidrotermal de un pórfido cuarcífero del Pérmico, en el área Kesselberg cerca de Triberg en la Selva Negra.

Muller propone incluirlo en una serie dioctaédrica de filosilicatos. Como clorita es el mineral correspondiente a la serie trioc-taédrica, ambas constituirían el grupo clorita-sudoita.

El nombre le ha sido dado en honor del Prof. T. Sudo de Tokio.

Establecida por Engelhardt, Germ. Muller y Kromer en NATURWISSEN CHATTEN 49 (1962).

Thorosteenstrupina.—Es un nuevo silicato de Th que corresponde a:



Muy similar a la steenstrupina, pero las tierras raras están sustituidas por Th y Ce. El mineral es amorfo y de color pardo oscuro, casi negro, a castaño rojizo. En venas es de color marrón oscuro. Translúcido, con brillo graso a vítreo. Frágil y con fractura concoidea. Débilmente magnético.

Aparece en pequeños cristales dentro de filones metasomáticos del E. de Siberia.

El nombre se debe a su composición.

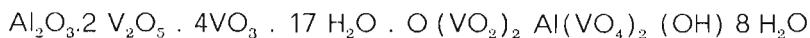
Establecida por Kupriyanova, Stolyarova y Sidorenko en ZAPISKI VSES: MINERALOG. OBSHCH 91 (1962).

Vanaiita.—Es un nuevo mineral de vanadio, de fórmula: $\text{Na Al}_8\text{V}_{12}\text{O}_{38} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Fácilmente soluble en ClH diluido y caliente. Da agua en tubo cerrado. Es amarillo brillante con un tono naranja. Brillo céreo a vítreo. Apareció en pizarras antiguas al NW de Kara-Tau, Kazaksstan, asociada a halloysita, montmorillonita y otros minerales arcillosos.

El nombre procede de su composición.

Establecida por Ankinovich en ZAPISKI VSES MINERALOG. OBSHC H91 (1962).

Vanuralita.—Mineral de uranio de fórmula:



Monoclínico y se presenta en forma de láminas de color amarillo limón muy pleocróicas.

Apareció en el yacimiento de Mouana, Gabon, asociado a francevillita plúmbica, predominantemente.

El nombre se debe a su composición.

Establecida por Branche, Bariand, Chantret, Pouget y Dimsky en ACAD. SCI. (FRANCE) COMPTES RENDUES 256 (1963).

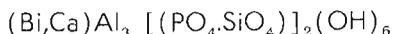
Vysotskita.—Nuevo sulfuro de Pd y Ni, de fórmula $\text{S}(\text{Pd}, \text{Ni})$, que aparece intercalado en los depósitos de calcopirita, pirita y millerita en las diabasas de Norilsk.

Inatacable por los reactivos usuales, incluida el agua regia, aparece en forma de diminutos puntos irregulares; raras veces en forma de cristales prismáticos de color plateado, con brillo metálico. Su dureza es alta, pero puede pulirse fácilmente.

Dedicada al geólogo soviético N. K. Vysotskii.

Establecida por Genkin y Zvyzgintsev en ZAPISKI VSES MINERALOG. OBSHC H 91 (1962).

Waylandita.—Mineral de bismuto de fórmula:



Es romboédrico e isoestructural con el grupo de la plumbogumita.

Es de color blanco, compacto, granujiento, con brillo vítreo y fractura irregular.

Aparece en forma de venillas y costras marginales por reemplazamiento de la bismutotantalita en las pegmatitas litínicas de Wampewo Hill comarca de Busiro de Buganda (Uganda).

Recibe el nombre de E. J. Wayland, primer director del Uganda Geological Survey.

El mineral ha sido aprobado por la IMA y fue establecido por Vor Knorring en GEOL. SOC. AM. PROGRAM (1962) y EMROSE en MEETING (1962).

Wenkita.—El análisis de la muestra dio como resultado la fórmula:



El mineral aparece en cristales prismáticos de color gris. Es hexagonal. Se encontró mezclado con barita y calcosilicatos en los mármoles de Candoglia (N. de Italia) y parece ser es de alto metamorfismo.

El nombre le ha sido dado en honor del Pr. Wenk de la Universidad de Basel (SWITZERLAND).

Establecido por Papagorkakis en SCHWEIZ MINERAL. PETROGR. Mitt 42 (1962).

Westgrenita.—Tiene por fórmula $\text{Bi Ta}_2\text{O}_6\text{F}$. Los análisis de rayos X muestran que es cúbica e isoestructural con el grupo del pirocloro.

El mineral es amarillo, rosado o castaño y aparece en venillas formadas por reemplazamientos de la bismuto-tantalita durante la última recristalización hidrotermal de la pegmatita de litio de Wampewo Hill en la comarca de Busiro (Uganda).

Tiene brillo resinoso, fractura irregular y es fusible e insoluble a los ácidos.

Dedicado al Pr. Arne Westgren de Suecia, que sintetizó el producto de la misma fórmula.

Establecido por Von Knorring y Mrose en GEOL. SOC. AM. PROGRAM. 1962, MEETING.

Wodginita.—Nuevo tantalato de estaño y manganeso aparecido en Bernic Lake, Manitoba y Wogina, Australia. Una muestra de procedencia italiana fue ya descrita en 1900 por Simpson como ixiolita.

Aparece en ambas localidades en forma de pequeños granos esferoidales e irregulares de color negro a castaño rojizo o castaño oscuro. Se encuentra dentro de complejos pegmatíticos. No se da una fórmula definitiva.

El nombre lo toma de la localidad italiana donde fue encontrado por primera vez. Parece ser que muchas de las especies de columbita y tantalita, son realmente wodginita.

Establecida por Nickel, Rowland y Moadam en CANAD MINERAL 7 (1963).

Zavaritskita.—Es un nuevo oxifluoruro, de fórmula BiOF que aparece asociado a los cristales de bismutina y pseudoisomorfo con ella. Tiene aspecto semimetálico, de brillo graso y es traslúcido en láminas delgadas.

Corresponde sin duda a la fórmula anterior y aparece en arenas con cuarzo, topacio y siderofilita, en los depósitos de Sherlova Gori, al E de Transbaikd.

El nombre le ha sido dado en honor del Zar Alejandro Nicolaevich Zavaritskii, petrógrafo ruso.

Fue establecido por Dolomanova, Senderova y Yanchenko en DOKLADY AKAD NANK SSSR 146 (3) (1962).

NUEVAS ESPECIES SIN NOMBRE PROPIO

Fluorofosfato de sodio.—Es incoloro y aparece en granos cementando la villianita (FNa) en una pegmatita de Yukspor Mt, Khubina Massif.

Presenta brillo vítreo, fractura concoidea o irregular y es muy soluble en agua.

Establecido por Dofman en AKAD NANK SSSR KOLISK FILIAL (1962).

Minerales de los meteoritos.—El grupo es brevemente mencionado por Paul Ramdohr en JOUR. GEOPHYS RESEARCH (1963). Cita:

Un mineral de tipo $(\text{Ni}, \text{Fe})_y \text{Si}_x$ parecido a la kamaecita, isotrópico, extremadamente frágil y con perfecta exfoliación octaédrica.

Otro nuevo mineral de tipo Fe-C-S considerablemente menos duro que el grafito y asociado a concreciones carbonosas.

Un nuevo sulfuro de Fe-Mg-Mn-Ca similar a la oldhamita, pero mucho más rápidamente soluble en agua y con exfoliación cúbica perfecta.

Se citan, además, otros 61 nuevos minerales, pero sólo se dan datos ópticos.

Molibdenita. 3R.—Es un politipo romboédrico de la molibdenita, hallado en un pórfido con cuarzo y feldespatos en la Mina Con Yellowknife en el distrito de Mackenzie, en los territorios de NW de Canadá.

Establecida por Trall en CANAD MINERAL 7 (1963).

Wurtzita-9R, Wuertzita 2R y Wurtzita 21-R.—Son tres nuevos politipos de la esfalerita, descritos por Haussühl y Müller en BEITR. MINERAL PETROG 9 (1963).

BAJAS

Almeriita es igual que la Natroalunita, según Hoyos de Castro y Alias en MINERAL MAG. 33 (1963).

Calafatita es igual que la alunita, según Hoyos de Castro y Alias en INST. INVEST. GEOL. "LUCAS MALLADA" en ESTUDIOS GEOL. 18 (1-2) (1962).

Elroqita es una mezcla de cuarzo y ferrianvariscita, según Jambor en CANAD. MINERAL 7 (1963).

Hanleita es lo mismo que Uvarovita, según Sastri en MINERAL MAG. 33 (1963).

Heubachita es lo mismo que Heterigenita níquelica, según Hey en MINERAL MAG. 33 (1962).

Jenkinsita es lo mismo que Ferroantigorita, según Frondel en AM. MINERAL 47 (1962).

Fosfocromita es lo mismo que Morinita, según Fisher en AM. MINERAL 47 (1962).

Fosfocromita es lo mismo que Ferrianvariscita, según Jambor en CANAD. MINERAL 7 (1963).

Schulzenita es lo mismo que heterogenita cúprica, según Hey en MINERAL MAG. 33 (1962).

Selenjoseita es lo mismo que heterogenita cúprica, según Hey en MINERAL MAG. 33 (1962).

Selenjoseita es lo mismo que haitakarita, según Berry en CANAD MINERAL 7 (1963).

Stainierita, transvaalita, mindigita, trienita, boodtita son todas ellas lo mismo que heterogenita (hidróxido de cobalto natural), según Hey en MINERAL MAG. 33 (1962).

Tantalum es lo mismo que TaC, según Frondel en AM. MINERAL 47 (1962).

Thierschita es lo mismo que Whewellitita, según Frondel en Am. Mineral. 47 (1962).

Toddita es una mezcla de uraninita y samarskita, según Heinrich en AM. MINERAL 47 (1962).

Winklerita es una mezcla de heterogenita y bases de cobalto, según Hey en MINERAL MAG. 33 (1962).

Zeiringita o Zeyringita es una mezcla de Aragonito y Auricalcita, según Meixner en Foertscr. Mineral 40 (1961), pero publicado en 1963.

En las juntas celebradas entre 1960 y 1962 por la "Comisión on New Minerals and Mineral Names, IMA", dicha comisión ha considerado muchos casos en los que un mineral recibe más de un nombre.

Para evitar las dificultades que esto origina se ha tomado la decisión de emplear exclusivamente los siguientes nombres.

Por unanimidad:

Analcima	en lugar de	Analcita
Anatasa	"	Octaedrita
Bornita	"	Erubescita
Devillina	"	Devillita ni Herregrundita
Digenita	"	Neodigenita
Grossularia	"	Grossularita
Hematites	"	Oligisto
Hemimorfita	"	Calamina
Magnesita	"	Giobertita
Nontronita	"	Clorópalo
Piemontita	"	Piedmontita
Rutherfordina	"	Rutherfordita
Spessartina	"	Spessartita
Sferocobaltina		Cobaltocalcita
Spodumena	"	Trifana
Tenorita	"	Melaconita
Tetraedrita	"	Falora, ni Panabasa
Valentinita	"	Exitela

El nombre de Wernerita se reserva a la especie, mientras que el de escapolita debe emplearse para el grupo.

Nombres adoptados por una gran mayoría

Arsenopirita	mejor que	Mispiquel
Bromargirita	"	Bromirita
Clorargirita	"	Cerargirita
Iodargirita	"	Iodirita
Gibbsita	"	Hidrargilita
Ortoclasa	"	Ortosa
Rodocrosita	"	Dialogita
Siderita	"	Chalybita o siderosa
Esfalerita	"	Blenda
Stilbita	"	Desmina
Szaibelyta	"	Ascharita

GRUPOS SANGUINEOS EN ASTURIANOS

POR

JOSE PONS

Cátedra de Biología de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

INTRODUCCION

Como contribución al estudio serológico de la Península Ibérica se analizan en este trabajo los grupos sanguíneos de una serie de asturianos. A los datos publicados por otros autores, relativos a las frecuencias del sistema ABO en la región asturiana, se añaden ahora los presentes en los que se distinguen además, los subgrupos A_1 , A_2 , A_1B y A_2B . Las determinaciones fueron facilitadas por el Dr. Don Luis Antonio Gómez Granda en el Hospital General de Asturias, utilizando las observaciones realizadas en la Sección de Hematología y Hemoterapia dirigida por el Dr. Don José Triginer, a quienes damos las más expresivas gracias por haber hecho posible la realización de este trabajo.

La serie consta de 473 observaciones llevadas a cabo entre los donadores de sangre que acuden a dicho hospital. Para disponer de una muestra claramente representativa de la población asturiana, se han escogido los datos de individuos de clara estirpe asturiana, procurando estén debidamente representadas las zonas oriental, central y occidental de Asturias. No obstante, en el pre-

sente trabajo se prescinde de toda distinción por separado de dichas zonas. Ulteriormente, cuando se disponga de mayor número de datos podrá atenderse a dicha particularidad y con ello estudiar ciertos aspectos de la biodinámica de las poblaciones del Norte de España. No hace falta insistir a este propósito, sobre la conveniencia del uso de los grupos sanguíneos para dichos estudios, pues es bien sabido que a su constancia a lo largo de toda la vida del individuo e independencia a las acciones del medio unen su precisa heredabilidad, circunstancias que permiten estudiar las diferencias entre las poblaciones en términos de sus frecuencias génicas.

RESULTADOS

Sistema ABO.—Atendiendo en primer lugar a las frecuencias de los cuatro grupos del sistema original ABO y de acuerdo con las indicaciones metodológicas de Bernstein, se obtienen los valores que se detallan en el cuadro número 1. La prueba estadística de la χ^2 demuestra que dichas frecuencias se acomodan a la hipótesis genética de Bernstein para una población panmítica ($\chi^2 = 0.11$; para un grado de libertad, $P = 70 - 80$ por 100).

CUADRO 1.—Frecuencias absolutas y relativas de los grupos sanguíneos del sistema ABO en asturianos.

	Frecuencias observadas		Frecuencias calculadas	
	Absolutas	Relativas	Absolutas	Relativas
O	215	0'4545	214'1081	0'4527
A	204	0'4313	204'9915	0'4334
B	38	0'0803	38'9905	0'0824
AB	16	0'0338	14'9099	0'0315
	473	0'9999	473'0000	1'0000

Frecuencias génicas corregidas

$$\begin{aligned}
 p &= 0'2685 \\
 q &= 0'0587 \\
 r &= 0'6728
 \end{aligned}$$

Estos valores son poco diferentes de los calculados también en asturianos por otros autores (Hors y Marcos, 1951; Hoyos Sainz, 1947) según se detalla en el cuadro número 2. El cálculo de la χ^2 en la correspondiente tabla de contingencia demuestra la ausencia de heterogeneidad entre ellos ($\chi^2 = 3'46$; para 6 grados de libertad, $P = 70 - 80$ por 100) y como todas estas series

CUADRO 2.—Frecuencias empíricas de los grupos sanguíneos del sistema ABO en varias series de asturianos.

Autor	O	A	B	AB	Total
Hoyos Sainz	276	229	47	19	571
Hors y Marcos	172	143	36	8	359
Pons	215	204	38	16	473
	663	576	121	43	1403

se acomodan a la hipótesis de Bernstein no hay inconveniente en reunirlos en una serie única representativa de la población asturiana. Los valores absolutos y relativos de que ahora se dispone son:

O	A	B	AB
663	576	121	43
47'26%	41'05%	8'62%	3'06%

para los cuales, se han calculado las siguientes frecuencias génicas debidamente corregidas:

$$p = 0'2524 \quad q = 0'0603 \quad r = 0'6873.$$

Para comparar con las demás regiones españolas y sin pretender ser exhaustivos, bastan los datos correspondientes a las regiones hemáticas establecidas por Hoyos Sainz (1947). En la figura 1 se sitúan gráficamente dichas regiones, así como los asturianos estudiados, atendiendo a los respectivos valores corregidos de p , q y r y empleando el diagrama de tres ejes preconizado por Streng para los grupos sanguíneos. Del examen de dicha gráfica se deduce la existencia de un cierto gradiente de dirección Norte-Sur. En efecto, se observa que el gene r (y por tanto,

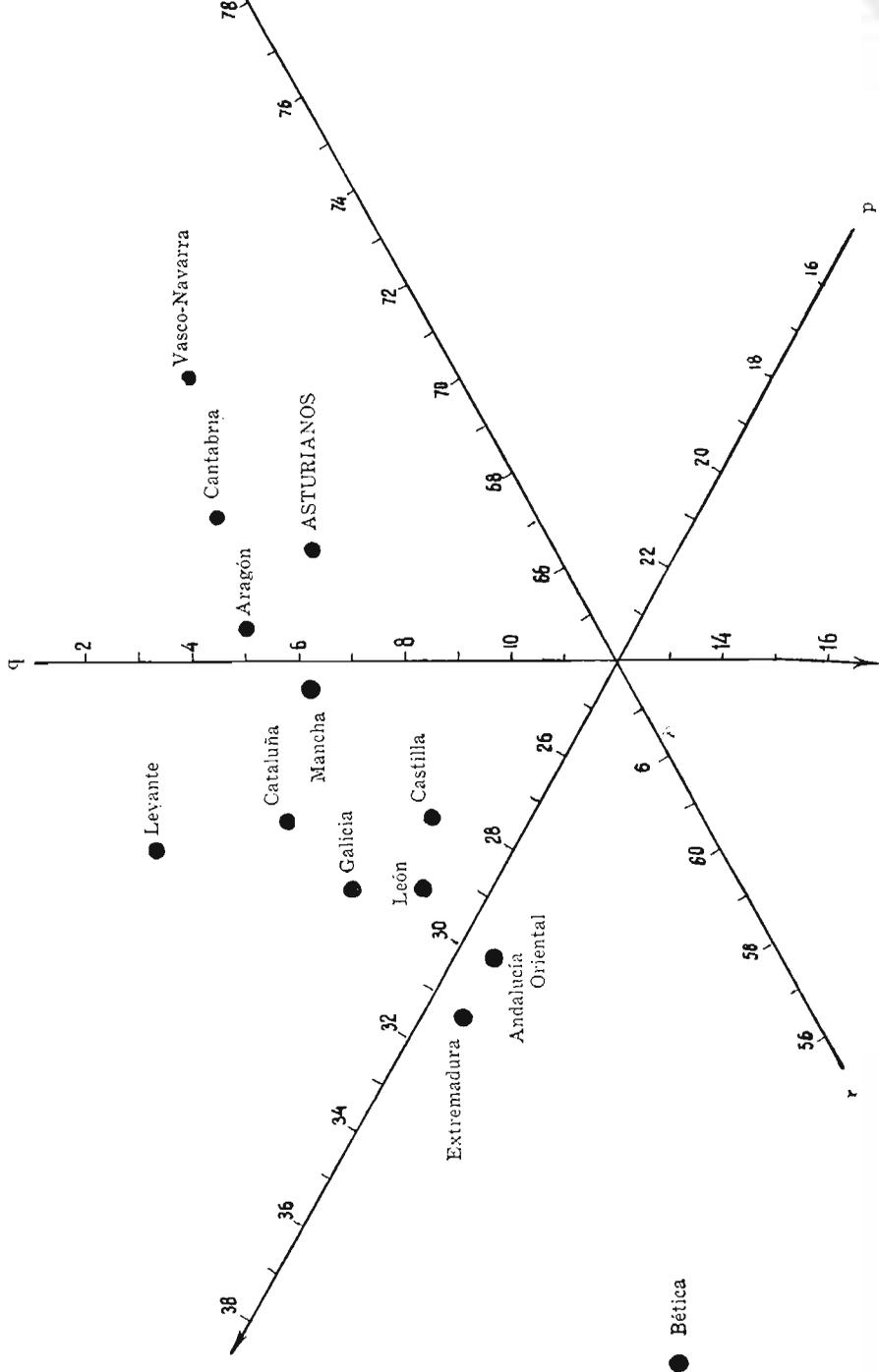


FIGURA I Frecuencias de p , q y r en distintas series de españoles.

el grupo O) muestra sus mayores frecuencias por el norte de la Península disminuyendo de manera más o menos regular hacia el sur.

Sistema A_1A_2BO .—La distinción entre los sueros anti A_1 y anti A_2 permite analizar con mayor detalle las características hemáticas de la población asturiana. El cuadro número 3 contiene las frecuencias ahora calculadas, comprobándose también concordancia con la previsión genética teórica ($\chi^2 = 0'17$; para 2 grados de libertad, $P = 90 - 95$ por 100). Las frecuencias génicas corregidas fueron calculadas utilizando las fórmulas de Wellisch y Thomsen.

CUADRO 3.—Frecuencias absolutas y relativas de los grupos sanguíneos del sistema A_1A_2BO en asturianos.

	Frecuencias observadas		Frecuencias calculadas	
	Absolutas	Relativas	Absolutas	Relativas
O	215	0'4545	215'7353	0'4561
A_1	183	0'3869	183'6659	0'3883
A_2	21	0'0444	21'0485	0'0445
B	38	0'0803	38'0765	0'0805
A_1B	14	0'0296	12'7237	0'0269
A_2B	2	0'0042	1'7501	0'0037
	<u>473</u>	<u>0'9999</u>	<u>473'0000</u>	<u>1'0000</u>

Frecuencias génicas corregidas

$$p_1 = 0'2353$$

$$p_2 = 0'0322$$

$$q = 0'0572$$

$$r = 0'6753$$

Siguiendo el criterio de otros autores se ha determinado la relación de frecuencias A_2/A_1 hallándose para los asturianos una relación igual a 0'11. Comparando con los pocos datos de españoles (ver en especial Mourant et al., 1958) en los que se estudiaron los subgrupos A_1 y A_2 los asturianos resultan prácticamente

iguales a los aragoneses (0'10), superiores a los leoneses (0'04) e inferiores en promedio a los gallegos (0'17) y sobre todo a los catalanes (0'21), vascos (0'22) y andaluces (0'24).

Con respecto a los európidos en general (ver Mourant *et al.*, 1958 y Kherumian, 1951), los valores obtenidos para Asturias tienden a bajos dentro del ámbito de variación del conjunto de los europeos, los cuales pueden oscilar por lo menos desde 0'04 en una serie checa hasta 0,42 en una serie sarda, siendo muy frecuentes los valores comprendidos entre 0'15 y 0'30. No obstante, toda precaución es poca para sacar conclusiones al respecto habida cuenta de que no siempre las series con las que se compara ofrecen las debidas garantías de homogeneidad. Estudios más sistemáticos se requieren a este respecto. Con todo, a partir de los datos disponibles, puede comprobarse que la relación A_2/A_1 resulta en conjunto más elevada en los negros que en los európidos, mientras que de manera general aparece ausencia de A_2 en esquimales, amerindios, chinos, japoneses, australianos y poblaciones de la Melanesia, Micronesia y Polinesia.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la distribución de frecuencias correspondientes a los grupos sanguíneos del sistema A_1A_2BO en una serie de 473 asturianos. Los valores empíricos obtenidos muestran concordancia con la previsión genética teórica. Se hacen algunas consideraciones acerca de la sistemática racial de la población asturiana atendiendo a las frecuencias génicas p , q , r , así como a la relación A_2/A_1 .

RESUME

Dans ce travail on étudie la distribution des groupes sanguins du système A_1A_2BO dans une serie de 473 individus asturiens. Les valeurs empiriques obtenus sont tout à fait d'accord avec la

théorie génétique. Tout en employant les fréquences géniques p , q , r et la relation A_2/A_1 , quelques aspects sur la systématique raciale des asturiens ont été considérées.

SUMMARY

The frequency distribution of the A_1A_2BO blood system was investigated in 473 Asturians. The observed frequencies agree with the genetic theory. Using the frequencies of p , q , r genes, as well as the A_2/A_1 relation, some remarks about racial systematics of Asturians are reported.

PUBLICACIONES CITADAS

HORS, P. y MARCOS, F. G. (1951).—*Hematología y Hemoterapia*. 1, No. 3. 4 90-6. Cit. en Mourant et al. (1958).

HOYOS SAINZ, L. (1947).—*Distribución de los grupos sanguíneos en España*. Madrid.

KHÉRUMIAN, R. (1951).—*Génétique et Anthropologie des groupes sanguins*. Paris.

MOURANT, A. E., KOPEC, A. C. y DOMANIEWSKA-SOBCZAK, K. (1958).—*The ABO blood groups. Comprehensive tables and maps of world distribution*. Blackwell Scientific Publications. Oxford.

PURIFICACION DE LA NAFTALINA DEL ALQUITRAN DE HULLA POR Cl_3Al .

POR

MANUEL OLIVO GONZALEZ, GARCIA

Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

RESUMEN

Se hace una clasificación de las impurezas que acompañan generalmente a la naftalina de grado técnico procedente del alquitrán de hulla, y se expone el método a seguir para la separación de cada tipo de impureza. Se ensaya el Cl_3Al como catalizador de polimerización de las olefinas aromáticas y del tionafteno que acompañan generalmente a la naftalina, con resultados positivos. Partiendo de una naftalina del 97 por 100 de riqueza con un contenido en azufre del 0,25 por 100 se llega a una naftalina del 99,9 por 100 prácticamente exenta de azufre, con un rendimiento superior al 92 por 100.

RESUME

On fait une classification des impuretés qu'accompagnent la naphtaline de grade technique et on fait une exposition des nes aromatiques et du thionaphténe qu'accopagent général- On essait le Cl_3Al comme catalyser de polymerization des olephines aromatiques et du thionaphténe qu'accompagnen général-

ment au naphthaline avec des résultats positifs. En partant d'une naphthaline du 97 por 100 de richesse avec un pourcentage de soufre du 0,25 por 100, on obtient une naphthaline du 99,9 por 100, pratiquement exempte de soufre, avec un rendement supérieur au 92 por 100.

SUMMARY

It is made a classification of the products that generally impurify technical grade coal tar naphthalene, and it is explained the method on the each type of impurity separation. It is tried the Cl_3Al as aromatic olefines and thionaphthene polymerization catalyst, with positive results. A naphthalene of 97 % and 0.25 % of sulphur content, give 99.9 % naphthalene, sulphur practically exempt, with yields up to 92 %.

Por su proporción la naftalina es el principal producto entre los obtenidos del alquitrán de hulla. De aquí el interés que ha merecido tanto su separación y purificación, como la difusión de sus aplicaciones en la industria química orgánica:

Las refinerías de productos del alquitrán ponen a disposición del mercado la mayor parte de su producción de naftalina en calidad de grado técnico, con una riqueza del 96 al 98 por 100, que obtienen por técnicas de destilación, de prensado, de cristalización, de centrifugación, etc. Este grado de purificación de la naftalina es suficiente para su principal uso, la fabricación del anhídrido ftálico.

La purificación de la naftalina de grado técnico para obtener un producto del 99 por 100 de riqueza, y la eliminación de tio-nafteno generalmente presente en la misma, ofrece dificultades, y los procesos generalmente adoptados de sublimación (1), de lavado con ácido sulfúrico (2), lavado con soluciones acuosas en caliente (3), rectificación (4), (5), tratamiento con sodio metálico y otros, sólo dan resultados parcialmente satisfactorios.

G. Gilbert y otros (6), hacen extensiva la técnica de hidrorefinación catalítica usada en la industria del petróleo a la purificación de naftalina, y de una naftalina con el 95 por 100 de riqueza con un contenido en azufre del 0,5 por 100, obtienen una naftalina del 99 por 100 con un contenido en azufre inferior a 8 p. p. m.

El trabajo de M. K. Parquer y otros, (7), menciona al cloruro de aluminio anhidro en la purificación de la naftalina.

La naturaleza química de los productos que generalmente impurifican la naftalina de grado técnico puede encuadrarse en alguno de los siguientes grupos:

Productos de naturaleza fenólica (alquilfenoles).

Nitrilos.

Bases orgánicas (alquil piridinas y alquil anilinas).

Alquil derivados de la cumarona y el indeno.

Tionafteno.

Alquil naftalenos.

El cloruro de aluminio anhidro es usado ampliamente en la condensación en forma de resinas de la cumarona y el indeno de las fracciones destilación del alquitrán de hulla que destilan entre 150 y 200°C, y en la purificación del benzol para la eliminación de tiofeno, con gran eficiencia en uno y otro caso. Era de esperar una eficiencia similar en la condensación de los derivados alquílicos de la cumarona y el indeno (metil derivados), y del tionafteno que impurifican la naftalina de grado técnico. En esta esperanza se programaron los ensayos, que se efectuaron según el siguiente esquema de trabajo:

1.º Extracción de los productos de naturaleza fenólica con disolución de NaOH al 10 por 100 en agua.

2.º Extracción de nitrilos y otros productos con NaOH del 50 por 100.

3.º Extracción de bases orgánicas con SO_4H_2 en sol al 10 por 100.

4.º Tratamiento de la naftalina con Cl_3Al anhidro.

5.º Eliminación el Cl_3Al de la mezcla reaccionante.

6.º Destilación de la naftalina así tratada.

Sometiendo a este proceso una naftalina del 97 por 100 de riqueza con un contenido en azufre del 0,25 por 100, se puede obtener naftalina del 99,9 por 100, prácticamente exenta de azufre. Los resultados muestran que una concentración del 0,8 por 100 de Cl_3Al en la naftalina previamente desfenolada y desbasada es suficiente para condensar en forma de productos resinosos los derivados alquílicos de la cumarona y el ideno y el tionafteno que impurifican la naftalina de grado técnico existente en nuestros mercados. La naftalina así obtenida se presenta excepcionalmente pura y exenta de azufre, y estable a la luz, y el proceso, con un rendimiento superior a 91 por 100, se presenta sencillo y económico, con evidentes ventajas sobre los hasta ahora conocidos.

METODOS

El grado de pureza de la naftalina fue controlado por determinaciones del punto de fusión según método del "Standardization of Tar Products Tests Committee", Gomersal 1957 (8).

Antes de cada determinación se controló el termómetro con naftalina de calidad reactivo de análisis, Merk, de punto de fusión, 80,25°C.

Cl_3Al .—Fue suministrado como muestra por el Centro de Investigación de la Empresa Nacional Calvo Sotelo, donde se fabrica según método patentado. Se presenta en forma de polvo blanco muy movable. Muy activo.

Naftalina.—Se trabajó con naftalina de grado técnico previamente destilado, de las siguientes características:

Sólido blanco cristalino, que amarillea al aire..

Punto de fusión: 78,5°C.

Contenido en naftalina: 96,9 por 100.

Contenido en fenoles: 0,87 por 100.

Contenido en bases orgánicas: 0,46 por 100.

Contenido en azufre como tionafteno: 1,10 por 100.

Otros productos no identificados: 0,04 por 100.

MODO OPERATORIO

Se pesaron 600 gramos de naftalina de 78,5°C de p. f., y se pasaron a un reactor de dos litros de capacidad, en forma de embudo con llave en el fondo. Se calorifugó el reactor con un manto eléctrico y se le equipó con termómetro y agitador mecánico.

Durante todo el proceso se mantuvo en la mezcla reaccionante una temperatura de $85^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Extracción de fenoles.—Sobre la naftalina del reactor se añadieron 100 c. c. de solución acuosa de NaOH del 10 por 100, y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Se separó la fase acuosa y se repitió la operación con otros 100 c. c. de solución de NaOH del 10 por 100. Se separó nuevamente la fase acuosa y se juntó a la obtenida en la operación anterior. El conjunto de la fase acuosa se sometió a ebullición hasta eliminar pequeñas cantidades de naftalina arrastradas del reactor. Una vez fría la disolución, se aciduló con SO_4H_2 del 70 por 100, y se extrajo con benceno hasta agotar los fenoles en la misma. Los fenoles fueron extraídos de la fase bencénica con una cantidad medida de sosa cáustica del 10 por 100 en agua, y determinado el aumento de volumen en un embudo de bromo graduado especial para este fin. Aumento del volumen de sosa: 5,05 c. c., que equivalen a 5,20 gramos y representan un 0,867 por 100 de contenido en fenoles sobre la muestra de naftalina.

Extracción de nitrilos.—La muestra de naftalina desfenolada se trató en el mismo reactor con 30 c. c. de NaOH del 50 por 100. Se agitó durante 30 minutos. Después de dos horas de reposo se separó la sosa junto con una fase intermedia de color marrón oscuro. El conjunto se diluyó hasta dejar a sosa al 10 por 100, con lo que separó una pequeña cantidad de producto acei-

tos. Por arrastre con vapor de agua del aceite, se recogieron en el destilado 0,06 gramos del mismo, (10), que representan un 0,01 por 100 sobre la muestra original de naftalina.

Bases orgánicas.—Seguidamente se agitó la naftalina dos veces consecutivas con 20 c. c. de cada vez de SO_4H_2 del 10 por 100 durante 30 minutos. Las soluciones ácidas de bases orgánicas así separadas se neutralizaron con solución de NaOH del 25 por 100 hasta pH alcalino. Por ebullición y arrastre con vapor de agua se separaron las bases orgánicas, que se valoraron en el destilado del siguiente modo:

Se ajustó el pH con ClH 0,1N hasta viraje a la fenolftaleína.

Se valoró con ClH 1N hasta viraje al naranja de bencilo (pH, 1,9-3,3).

Como resultado de la valoración se obtuvieron 2,76 gramos de bases orgánicas, calculadas a un peso molecular medio de 103. Porcentaje: 0,46 por 100.

La naftalina se deshidrató seguidamente por agitación con 25 c. c. de ácido sulfúrico del 60 por 100.

Después de este tratamiento la naftalina quedó reducida a un 98 por 100 de su peso original, y presentó un punto de fusión de $79,3^\circ\text{C}$, que corresponde a una riqueza del 78,3 por 100.

Tratamiento con Cl_3Al .—Se agitó la naftalina durante 30 minutos con 4,8 gramos de Cl_3Al , (0,8 por 100), y seguidamente se dejó en reposo durante dos horas. Se extrajo el Cl_3Al por agitación con 20 c. c. de SO_4H_2 del 20 por 100, dos veces consecutivas. Finalmente se trató con 20 c. c. de CO_3Na_2 del 15 por 100.

Destilación.—Se efectuó en un sistema preparado para destilar por arrastre con vapor de agua, cuidando de que la temperatura en el destilador no sobrepasase los 120°C .

Como residuo de destilación quedaron 12 gramos de una resina opaca, de color terroso, que endurece al enfriar.

Si la destilación se efectúa a la presión ambiente y sin arrastre de vapor, los residuos se descomponen y colorean la naftalina y la impurifican, especialmente al final de la destilación.

La naftalina destilada se separó del agua por fusión y decantación, y los últimos restos de agua se separaron por destilación al vacío con trompa de agua.

Rendimiento en naftalina purificada	552 gramos
Rendimiento en tanto por ciento	92 %
Pérdidas controladas	4,54 %
Pérdidas de operación no controladas	4,46 %
Punto de fusión de la naftalina obtenda ...	80,2 °C
Contenido en naftalina pura	99,9 %
Contenido en azufre	Trazas.

Sólido blanco cristalino, de olor agradable característico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. NORD.—*Chem. Eng.* 58, 157 (1951).
- (2) J A. DAVY.—*Gas World* 71, 10-11 (1919).
- (3) PAT.—Inglesa 732.652 (Junio 29, 1955).
- (4) D. K. H. BRIGGS, W. WADDINGTON Y D. MCNEIL.—*Ind. Eng. Chem.* 52, Núm. 2, 145-146, (1960).
- (5) D. MCLEIN, GASWORTH.—*Coking Supplement*, 149, 43. (Marzo 1959).
- (6) G. GILBERT, R. C. WEIL Y R. H. HUNTER.—*Ind. Eng. Chem.*, 53, Número 12, 993-996, (Dic. 1961).
- (7) M. K. PAKTER, AS. OCHERET Y D. P. DUBROVSKAYA.—*Koke and Chem.*, URSS. Núm. 3, 40-43, (1963) (Versión inglesa).
- (8) *Standardization of Tar Products Tests Committee, Gomersal*, "Standard Methods for testing tar and its products". 4.^a ed., 190-195 (1957).
- (9) Idem, 498.
- (10) Idem, 483.

MEMORIA DEL VIAJE DE ESTUDIOS FIN DE CARRERA 1964

Como recuerdo del viaje de estudios realizado por los alumnos de Quinto curso de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, pertenecientes a la promoción 1959-64, he aquí unas breves impresiones de la estancia en Alemania, principal objetivo del mencionado viaje.

Los alumnos fueron acompañados por el catedrático de Química Orgánica de la Facultad doctor don José Manuel Pertierra, y la señorita Profesor Adjunto María del Rosario Alvarez-Buylla.

La Organización Cultural Alemana DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst), preparó al grupo un apretado programa de visitas, que comprendían cuatro fábricas del mayor interés. Su patrocinio fue, en todos los órdenes, fundamental para el buen logro del viaje, no sólo en el aspecto científico y en la deferencia de poner un guía a la total disposición del grupo durante la estancia íntegra en aquel país, sino también en el económico, aspecto en el que su ayuda permitió en gran parte que el viaje pudiera ser llevado a cabo.

El 19 de marzo, es decir, al día siguiente de la entrada en Alemania, se visitó la Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF), situada en Ludwigshafen, cerca de Heidelberg, ciudad en la que se pernoctó.

Después de unas cordiales palabras de salutación y bienvenida, la proyección de diapositivas, que eran ampliamente comentadas por el técnico de la fábrica, sirvió para darnos una

idea de lo que se fabricaba en esa auténtica ciudad industrial que luego íbamos a visitar. Varias películas nos hicieron comprender la magnitud de la empresa que estábamos empezando a conocer. En el posterior recorrido por la fábrica se entró en contacto directo con las más importantes instalaciones de fabricación, ya que un detenido recorrido por toda la fábrica sería cuestión de muchos días. La BASF sigue conservando aún hoy este nombre histórico, a pesar de que los productos que aparecen en su denominación ya no son fabricados por ella. La producción de plásticos es uno de sus aspectos más interesantes. Distintas marcas de plásticos apropiadas para los más diversos fines, entre los que destaca el Lupolén, poliestireno de gran resistencia, etc. Los colorantes ocupan también un lugar destacado en su producción.

Después de la visita se nos obsequió con una comida que transcurrió con gran cordialidad, agradeciendo las atenciones recibidas durante la misma.

El día 20, con no menos cordialidad, fue recibido el grupo en la E. Merck en Darmstadt, fábrica de menores proporciones que la visitada el día anterior.

La Merck tuvo su origen en la llamada Farmacia del Ángel de Darmstadt, fundada en 1827 por H. E. Merck, que inició la producción de alcaloides. Hoy son múltiples los productos farmacéuticos que la Merck fabrica. Su laboratorio de control y analítico— el primero llamado "la conciencia de la fábrica"— es de gran interés.

Una vez obsequiados con una comida, se visitó el laboratorio analítico, donde se nos mostraron las diversas fases de los procesos de cromatografía en capa fina y en papel, en columna y de gases, todo francamente interesante.

La Kalle es una empresa pequeña comparada con Bayer o BASF, hoy asociado con la Hoechst, de la que depende. La fabricación de material plástico y celofán es su aspecto más interesante. Se nos dividió en dos grupos durante la visita, cada uno al mando de un técnico y un traductor. La comida transcurrió en un grato ambiente. Una película, que sirvió de recordatorio de lo visto, puso un agradable colofón a la visita. La Kalle está situada en Wiesbaden.

La visita a la Bayer ha sido lo que, en general, más impresionó al grupo. Por la enorme extensión de la fábrica, por la diversidad de los productos allí fabricados, por el auténtico lujo en los edificios de recepción y administración, este último un rascacielos de muy bonita arquitectura. La fábrica Bayer, visitada el 24 de marzo, fue la de Leverkusen, situada al lado de Colonia, en la otra orilla del Rhin, fábrica central Bayer que ya no es factible de ampliación.

El Rhin tiene una gran importancia en Leverkusen-Bayer. Su agua es aprovechada y consumida en gran cantidad por la fábrica. Además, a sus muelles llegan las materias primas que luego se convertirán en los más diversos productos, colorantes químicos, orgánicos e inorgánicos, películas y papel fotográfico Agfa, material fotográfico, fibras sintéticas como el Dralón de gran resistencia, productos fitosanitarios. Además de la preparación de productos intermedios, productos finales y el ya citado sector de materias primas, el cuarto sector lo forman los talleres de fuerza motriz, talleres, etc.

En un autobús de la empresa se hizo un largo recorrido por la fábrica, deteniéndose en el edificio farmacéutico, donde se verifica el control y embalaje de los productos, ya que la fabricación se realizó en Elberfeld.

Luego se nos obsequió con una comida y al final de la misma el profesor dio las gracias por las atenciones recibidas.

El día 25 se partió de Colonia rumbo a Amsterdam, agradeciendo vivamente las atenciones de la DAAD y de las diversas fábricas visitadas.

