

Tesis de Posgrado

Estudio analítico comparativo de dos métodos para la determinación volumétrica de mercurio : 1) Método del complejo mercurio-dicromato-piridina; 2) Método de tiocianato

Souto Molina, Carolina Celia

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Souto Molina, Carolina Celia. (1946). Estudio analítico comparativo de dos métodos para la determinación volumétrica de mercurio : 1) Método del complejo mercurio-dicromato-piridina; 2) Método de tiocianato. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0454_SoutoMolina.pdf

Cita tipo Chicago:

Souto Molina, Carolina Celia. "Estudio analítico comparativo de dos métodos para la determinación volumétrica de mercurio : 1) Método del complejo mercurio-dicromato-piridina; 2) Método de tiocianato". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0454_SoutoMolina.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

BUENOS AIRES

T E S I S

ESTUDIO ANALÍTICO COMPARATIVO DE DOS MÉTODOS PARA LA
DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DE MERCURIO

- 1.- MÉTODO DEL COMPLEJO MERCURIO-DICROMATO-PIRIDINA
- 2.- MÉTODO DEL TIOCIANATO

Tesis: 454

presentada por :

Carolina Celia Souto Molina
para optar al título de Doctora en Química

Agradezco a mi padrino de tesis, Doctor Reinaldo Venossi, su amable ayuda y sus consejos. Quedo también reconocida, por la cesión de una parte del laboratorio de la cátedra de Química Analítica Cuantitativa de la facultad, para realizar este trabajo.

Carolina Louisa Venossi

- A MIS PADRES -

FORMA

Este estudio ha sido hecho en la siguiente forma :

A.- METODO DEL COMPLEJO MERCURIO- DICROMATO-PIRIDINA

- 1) Síntesis bibliográfica y discusión del método.
- 2) Preparación de soluciones.
- 3) Técnica del método.
- 4) Parte experimental:
 - a) Variación de la concentración de mercurio.
 - b) Influencia de la concentración de dicromato de amonio.
 - c) Influencia de la concentración de piridina.
 - d) Influencia de la acidez clorhídrica.

B.- METODO DEL TIOCIANATO

- 5) Síntesis bibliográfica y discusión del método.
- 6) Interferencias.
- 7) Preparación de soluciones.
- 8) Parte experimental:
 - e) Variación de la concentración de mercurio.
 - f) Influencia de la concentración de indicador.
 - g) Influencia de la acidez nítrica.
 - h) Influencia de la temperatura de titulación.
 - i) Influencia de la velocidad de titulación.

C.- ESTUDIO COMPARATIVO Y CONCLUSIONES

A.- METODO DEL COMPLEJO MERCURIO-DICROMATO-PIRIDINA

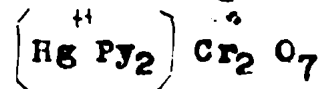
1) SINTESIS BIBLIOGRAFICA Y DISCUSION DEL METODO.

En el año 1908, Briggs (1) observó que los dicromatos de distintos metales, que tienen una afinidad residual con la piridina, dan sales complejas con la siguiente fórmula:



El mismo descubrió y preparó los complejos de dicromato-piridina con los siguientes metales: Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Ag, Hg, y U. Todos estos complejos son más o menos insolubles.

Spacu y Diek (2), en el año 1928, tomaron este hecho como base de un nuevo método para la determinación de mercurio. Disolviendo el dicromato de amonio sólido en la solución de mercurio y agregando luego la piridina, se obtiene enseguida una coloración anaranjada amarillenta y un precipitado formado por cristales prismáticos, que tienen la siguiente composición:



Agitando vigorosamente, se obtienen rápidamente cristales grandes. Este precipitado es insoluble en una solución de piridina-dicromato, en alcohol absoluto y en éter. No es alterado por el aire, ni el vacío, ni tampoco después de lavar, sino después de mucho tiempo por efecto de la luz, que provoca un oscurecimiento en la superficie del precipitado.

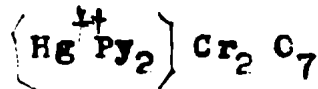
A partir de este momento se pueden seguir dos caminos : el gravimétrico y el volumétrico.

Para el primero, se filtra por filtro de vidrio, arrastrando el pre-

precipitado con un líquido de lavado que contiene 0,5 g de dicromato de amonio y 0,5 ml de piridina por litro de solución.

Luego se lava de seis a ocho veces con 2-3 ml de alcohol 80 %, seguidos de dos o tres lavados con alcohol absoluto que contiene una gota de piridina por cada 10 ml de alcohol, y finalmente se lava con bastante éter.

Del peso del precipitado se deduce el mercurio por la fórmula:



En sus manos, este método dió excelentes resultados. Es igualmente fácil la titulación del dicromato con un agente reductor standard, ó, indirectamente, por iodometría. Un factor muy favorable para la determinación volumétrica, es el equivalente del mercurio, Hg/6.

El alcohol debe ser eliminado totalmente, pues en caso contrario, reduce al dicromato cuando el precipitado es disuelto en ácido, dando por consiguiente resultados bajos. Una vez disuelto el precipitado, puede seguirse cualquiera de estos tres métodos:

- 1) Método potenciométrico con SO_4Fe .
- 2) Titulación con SO_4Fe , con indicador difenilamina.
- 3) Método iodométrico.

Se ha empleado también, en el segundo método, la difenilamina sulfónica como indicador, pero el color cambiante es errático, y el punto final no puede ser determinado con precisión.

Spacu y Dick obtuvieron por los tres métodos, los siguientes resultados:

Titulación potenciométrica con SO_4Fe

HgCl ₂ presente, gr.	0,1236	0,2755	0,0871	0,1301	0,1952
HgCl ₂ hallado, gr.	0,1235	0,2752	0,0868	0,1300	0,1946

Titulación con SO_4Fe ; 1% de difenilamina

HgCl ₂ presente, gr.	0,1398	0,1741	0,0875	0,1487	0,1276
HgCl ₂ hallado, gr.	0,1397	0,1732	0,0872	0,1488	0,1272

Método Iodométrico

HgCl ₂ presente, gr.	0,0909	0,1138	0,1026	0,1874	0,2263
HgCl ₂ hallado, gr.	0,0906	0,1137	0,1027	0,1869	0,2261

Uso de acetona para lavar y secar $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Py}_2\text{Hg}$

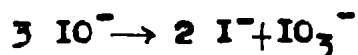
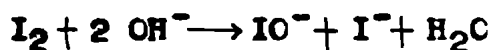
Por término medio, los resultados obtenidos por todos los métodos, son bajos. Howell Furman y H. State (3), en 1936, perfeccionaron el método con el uso de acetona como líquido de lavado. El registro de los varios pasos en el procedimiento, reveló que aún después de veinte lavados con alcohol de 80 %, el líquido que pasa tiene un tinte amarillento muy débil, indicador de la eliminación del dicromato del precipitado; en otros casos, sin embargo, puede ser percibido mercurio con SH_2 ó Cl_2Sn . A pesar de la insistencia de Spacu y Diek en la insolubilidad del complejo en los líquidos de lavado recomendados, fué observada una pequeña reducción del peso cada vez que el precipitado fué lavado con alcohol de 80 %. La solución fué ligeramente ácida, mostrando un pH próximo a 6 con papel de nitrazina; para determinar mejor el ligero poder ácido responsable de la solubilidad del complejo, se puso una porción de alcohol sobre Oca durante veinte horas, siendo entonces destilado del óxido. Luego fué diluido con agua hervida hasta un p.e. de 0,845. El lavado con este líquido es amarillo, y aún después de cuarenta lavados, la adición de una gota de piridina a 10 ml de alcohol, no hace decrecer el tinte amarillento de

los lavados. El resultado con alcohol de 95° no es mejor.

La acetona, en cambio, disuelve el precipitado en pequeñísimas cantidades. Los lavados no muestran color. El uso de la acetona ha sido una ventaja sobre la serie de líquidos de lavado recomendados por Spacu y Dick. Elimina el exceso de dicromato de amonio tan completamente como el alcohol, y hay que tener en cuenta de que la acetona es casi tan volátil como el éter. La principal ventaja, sin embargo, reside en el hecho de que tres líquidos de lavado son reemplazados por uno.

He seguido en mi trabajo la técnica de Furman y State empleando la iodometría como método de titulación.

(4) El potencial de oxidación del sistema I_2-I^- es virtualmente independiente del pH a partir de un pH menor de 8; a alta alcalinidad reacciona con el ión OH^- para formar hipiodito y ioduro. El hipiodito es extremadamente inestable y se transforma rápidamente en iodato:



Sustancias que no poseen propiedades oxidantes o reductoras apenas afectan el potencial de oxidación del sistema I_2-I^- . Una solución neutra de cromato no reacciona con ioduro, mientras que, en medio ácido, es cuantitativamente reducido a cromo trivalente.

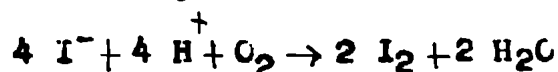


Si en una titulación iodométrica el equivalente es tal que una cantidad medible de la sustancia esté aún presente en el más al-

to estado de oxidación, la reducción completa puede ser ayudada por: aumento de la concentración de H^+ , aumento de la concentración de I^- , lenta titulación con $S_2O_3Na_2$ por la cual es eliminado el iodo, adición de catalizador apropiado, o eliminación del iodo por extracción con solventes orgánicos, (Cl_3CH ó Cl_4C).

Las causas de error pueden ser:

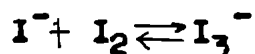
1º) oxidación del ioduro por el aire:



Esta reacción es muy lenta en medio neutro, pero la velocidad aumenta al aumentar la concentración del H^+ y es grandemente acelerada por la luz del sol. Por ésto, no debe dejarse la solución con ioduro en exceso, en medio ácido, más tiempo del necesario antes de titular el I_2 .

2º) pérdida del I_2 por volatilización:

ésta decrece por la presencia de ioduro en gran exceso, el que reacciona con el I_2 para formar:



El exceso de ioduro desplaza el equilibrio de izquierda a derecha. El iodo en soluciones acuosas de ioduro tiene un color que va del amarillo al marrón, y su presencia se evidencia aún a altas diluciones.

Si se usa almidón como indicador se tiene un cambio de color pronunciado en el punto final. El almidón reacciona con I_2 en presencia de I^- para formar un complejo de adsorción intensamente coloreado en azul, visible aún con bajas concentraciones de I_2 . En presencia de I^- la reacción es

menos visible. La sensibilidad de la reacción disminuye con el aumento de temperatura de la solución; a 50° es alrededor de diez veces menos sensible que a 25° ; la solución de almidón debe ser fresca.

2) PREPARACION DE SOLUCIONES

Solución de Cl_2Hg : Se pesan 1,3535 g de Cl_2Hg y se lleva a un litro con agua destilada. Cada mililitro de esta solución tiene 1 mg de mercurio.

Solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ 20 %.

Solución de dicromato-piridina: 0,5 ml de piridina y 0,5 g de dicromato de amonio se disuelven en agua y se diluye hasta un litro.

Acido clorhídrico 1,2 normal: 99,1 ml de ClH (d:1,19) de 230 B6 con una riqueza de 37,14 % se lleva a un litro con agua destilada.

Solución de IK 2,5 %.

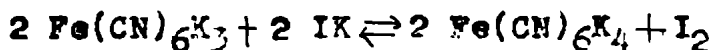
Solución de almidón 0,2 %: se preparaba diariamente disolviendo 0,2 g de almidón soluble en muy poca agua, y agregándolo a 100 ml de agua hirviente. Se deja enfriar.

Solución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,025 normal: Se pesan 6,25 g de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y se lleva a un litro con agua destilada. Se usa como conservador 0,01 g de CO_3Na_2 .

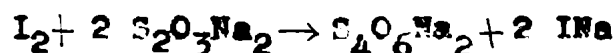
Standardización del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,025 Normal: (5)

0,3250 g de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ se disuelven en 10 ml de agua. Se agrega 0,5 g de IK y 0,5 ml de ClH 4 normal. Se cubre y deja un minuto, al ca-

bo del cual se agregan 5 ml de SO_4Zn 30 % y se titula con el $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Antes del punto final se añaden 0,5 ml de solución de almidón. Las reacciones se producen en la siguiente forma:



Se usa el SO_4Zn porque al formar un complejo insoluble con el ferrocianuro formado, hace que la reacción se desplace de izquierda a derecha solamente:



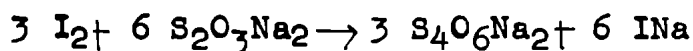
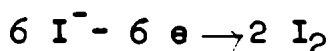
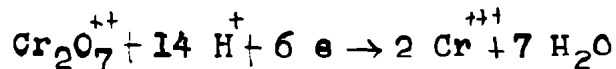
3) TECNICA DEL METODO

A la solución de Hg^{++} exactamente medida en un vaso de precipitación de 100 ml de capacidad, se le agrega la cantidad calculada de solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ 20 %/ La adición de la piridina mientras se agita vigorosamente produce la precipitación de un compuesto amarillo brillante, el cual, después de permanecer en reposo de diez a quince minutos, es filtrado por filtro de vidrio. El precipitado es arrastrado con la solución de dicromato-piridina con ayuda de una varilla de vidrio con goma. Luego se lava cuatro veces con 2 ml de acetona cada vez, y se pasa aire suavemente por el filtro durante 5', para eliminar la acetona. Se limpia bien el filtro con un paño, y se coloca en un desecador al vacío durante quince minutos, para asegurar la completa eliminación de la acetona, que, de otro modo, reduciría al dicromato, cuando se disolviera el compuesto en ácido.

Al cabo de los quince minutos, se

coloca nuevamente el filtro en el kitasato, conectado a la trompa de vacío, y se disuelve el precipitado con la cantidad calculada de ClH 1,2 normal. Se agrega el IK, cubriendo y dejando un minuto, y se titula con $S_2O_3Na_2$ 0,025 N en el mismo kitasato, añadiendo casi al final 0,5 ml de solución de almidón 0,2 %.

Las reacciones que se producen en la titulación son:



4) PARTE EXPERIMENTAL

Para mayor comprensión de los cuadros que siguen, esbozo un pequeño plan de las determinaciones efectuadas.

- a) Variación de la concentración de mercurio: hice determinaciones con: 20 ; 10 ; 5 ; 2,5 y 1 mg de Hg. La influencia de los demás factores la estudié usando 5 mg de mercurio en cada determinación, por ser una cantidad razonable y cómoda de trabajar.
- b) Influencia de la concentración de sol. de $Cr_2O_7(NH_4)_2$: siendo 0,03 ml de solución de dicromato de amonio al 20%, la cantidad teórica necesaria para precipitar 5 mg de mercurio, efectué determinaciones usando : 1,2 ; 1 ; 0,7 ; 0,6 ; 0,4 y 0,3 mililitros de dicha solución.
- c) Influencia de la concentración de piridina: la cantidad teórica de piridina necesaria para precipitar 5 mg de mercurio es 0,004 ml. Efectué determinaciones usando : 0,5 ; 0,4 ; 0,2 ; 0,05 y 0,025 ml.
- d) Influencia de la acidez del medio: Efectué determi-

naciones usando CEF: 0 N ; 5 N ; 2,4 N ; 1,8 N ; 1,2 N y 0,6 N.

Expresión del error : (6)

Se ha adoptado en este trabajo la siguiente forma de expresión de los resultados:

Valor Medio:

Es el cociente entre la suma de los valores de mercurio recuperado y el número de determinaciones.

Desviaciones Individuales:

Son las diferencias entre el valor medio y los valores parciales del mercurio recuperado.

Error del Término Medio % :

Es el cociente entre la media aritmética de las desviaciones individuales y la raíz cuadrada del número de determinaciones, y luego llevado a 100 con respecto al valor medio. Este valor representa los errores accidentales.

Error sistemático % :

Es la diferencia entre el valor teórico y el valor medio, llevada a 100 con respecto al valor teórico. Este valor representa el error propio del método en esas condiciones.

4) PARTE EXPERIMENTAL

a) VARIACION DE LA CONCENTRACION DE MERCURIO

20 mg de Mercurio

Volúmen: 10 ml

Piridina : 0,2 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂ : 2,5 ml de sol. 20 %

IK 5 %: 4 ml

	<u>S₂O₃Na₂ 0,05 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0,05 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	12,01 (f:0,9987)	11,99	20,030
2	12,00 "	11,98	20,013
3	11,98 (f:0,9957)	11,93	19,920
4	12,01 "	11,96	19,970
5	12,03 "	11,98	20,003
6	11,99 "	11,94	19,940

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,051	
2		+ 0,034	
3		- 0,059	
4	<u>19,979</u>	- 0,009	<u>0,03</u>
5		+ 0,024	
6		- 0,039	

Error sistemático % : - 0,1

10 mg de Mercurio

Volúmen: 10 ml

Piridina : 0,2 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂: 1,2 ml de sol. 20 %.

IK 2,5 % : 4 ml

	<u>S₂O₃Na₂ 0,05 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0,05 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	6,06 (f:0,9900)	6,00	10,018
2	6,04 "	5,98	9,987
3	6,02 "	5,96	9,953
4	6,05 "	5,99	10,003
5	6,04 "	5,98	9,987
6	5,97 (f:1,0050)	5,97	9,976
7	6,00 "	6,00	10,025

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,025	
2		+ 0,006	
3		- 0,040	
4	<u>9,993</u>	+ 0,010	<u>0,07</u>
5		- 0,006	
6		+ 0,017	
7		+ 0,032	

Error sistemático % : - 0,07

5 mg de Mercurio

Volúmen: 5 ml

piridina: 0,2 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂: 0,5 ml de sol. 20 %.

IK 2,5 % : 2 ml

	<u>S₂O₃Na₂ 0,025 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,89 (f:1,0051)	5,92	4,949
2	5,90 "	5,93	4,957
3	5,89 "	5,92	4,949
4	5,99 (f:0,9982)	5,98	4,998
5	5,98 "	5,97	4,990
6	5,97 "	5,96	4,982
7	5,99 (f:0,9965)	5,97	4,990
8	5,99 "	5,97	4,990

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,027	
2		- 0,019	
3		- 0,027	
4		+ 0,022	
5	<u>4,976</u>	+ 0,014	<u>0,13</u>
6		+ 0,006	
7		+ 0,014	
8		+ 0,014	

Error sistemático % : - 0,48

2,5 mg de Mercurio

Volúmen : 2,5 ml

Piridina : 0,2 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂ : 0,3 ml de sol. 20 %.

IK 2,5 % : 1 ml

	<u>S₂O₇Na₂ 0,025 N (ml)</u>	<u>S₂O₇Na₂ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	2,95 (f:0,9982)	2,95	2,463
2	2,91 "	2,91	2,429
3	2,96 (f:0,9965)	2,95	2,466
4	2,98 "	2,97	2,483
5	2,94 "	2,93	2,449
6	3,01 "	3,00	2,507
7	3,02 "	3,01	2,516

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,010	
2		- 0,044	
3		- 0,007	
4	<u>2,473</u>	+ 0,010	<u>0,38</u>
5		- 0,024	
6		+ 0,034	
7		+ 0,043	

Error sistemático % : - 1,08

1 mg de Mercurio

Volumen : 1 ml

piridina : 0,05 ml

$\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$: 0,12 ml de sol. 20 %.

IK 1% : 1 ml

	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,01 N (ml)</u>	<u>$\text{S}_2\text{C}_2\text{Na}_2$ 0,01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	2,79 (f:1,0066)	2,81	0,938
2	2,88 "	2,90	0,968
3	2,86 (f:1,0098)	2,89	0,964
4	2,87 "	2,90	0,968
5	2,81 "	2,84	0,948
6	2,83 "	2,86	0,955

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,019	
2		+ 0,011	
3		+ 0,007	
4	<u>0,957</u>	+ 0,011	<u>0,42</u>
5		- 0,009	
6		- 0,002	

Error sistemático % : - 4,3

Habiendo obtenido los autores buenos resultados en la determinación de cantidades de mercurio que oscilaban entre 0,1 y 0,2 g.

quise ver a qué límite podía llevarse el método y comencé a trabajar con 20 miligramos; pero, en las condiciones establecidas, ya la determinación de 1 miligramo da mucho error.

Intenté determinar cantidades más pequeñas de mercurio, con el siguiente procedimiento:

Se precipita el complejo en tubos de centrifuga en forma de pera. Esto acorta mucho el método, pues se suprime el arrastra del precipitado con líquidos de lavado. Se efectúan tres ó cuatro lavados con acetona, centrifugando entre cada uno de ellos, y eliminando la acetona por medio de un sifón. Se seca el precipitado con aire, se disuelve en ácido clorhídrico y se titula en la misma pera.

El método, sin embargo, no dió resultado por dos motivos:

1^o) por la naturaleza misma del complejo, que se adhiere a las paredes del tubo y es imposible introducir el sifón sin rozarlas.

2^o) es mas dificultoso eliminar completamente la acetona que con el procedimiento de filtración al vacío.

b) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DICROMATO DE AMONIO

1,2 ml de $Cr_2O_7(NH_4)_2$ al 20 %

(0,24 g)

Hg tomado : 5 mg

Volúmen : 5 ml

Piridina: 0,2 ml

IK 2,5 %: 2 ml

	<u>$S_2O_8Na_2$ 0,025 N (ml)</u>	<u>$S_2O_8Na_2$ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	6,21 (f:0,9993)	6,21	5,188
2	6,19 "	6,19	5,172
3	6,20 "	6,20	5,180
4	6,23 "	6,23	5,205
5	6,18 "	6,18	5,162
6	6,20 "	6,20	5,130

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,007	
2		- 0,009	
3		- 0,001	
4	<u>5,181</u>	+ 0,024	<u>0,03</u>
5		- 0,018	
6		- 0,001	

Error sistemático %: + 3,62

1 ml de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ al 20 %
(0,2 g)

Mercurio tomado : 5 mg

Volúmen : 5 ml

Nitriato : 0,2 ml

IK 2,5 % : 2 ml

	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,025 N (ml)</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	6,11 (f:0,9965)	6,09	5,090
2	6,06 "	6,06	5,049
3	6,06 "	6,06	5,049
4	6,08 "	6,06	5,065
5	6,07 "	6,06	5,057
6	6,08 "	6,06	5,065

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,027	
2		- 0,014	
3		- 0,014	
4	<u>5,063</u>	+ 0,002	<u>0,09</u>
5		- 0,006	
6		+ 0,002	

Error sistemático % : + 1,26

0,7 ml de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ al 20 %
(0,14 g)

Mercurio tomado : 5 mg

Volúmen : 5 ml

piridina : 0,2 ml

IK 2,5 % : 2 ml

	<u>$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0,025 N (ml)</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 0,025 N</u>	<u>H₂ hallado, en mg</u>
1	6,05 (f:0,9993)	6,05	5,054
2	6,03 "	6,03	5,038
3	6,00 (f:0,9974)	5,97	4,988
4	6,07 "	6,04	5,046
5	6,10 (f:0,9918)	6,05	5,058
6	6,07 "	6,02	5,033
7	6,07 "	6,02	5,033
8	6,04 "	5,99	5,008
9	6,02 "	5,97	4,992
	<u>Valor Medio</u>	<u>Part. Ind.</u>	<u>Error del</u>
			<u>Término Medio %</u>
1		+ 0,026	
2		+ 0,010	
3		- 0,040	
4		+ 0,018	
5	<u>5,028</u>	+ 0,030	<u>0,14</u>
6		+ 0,005	
7		+ 0,005	
8		- 0,020	
9		- 0,036	

Error sistemático % : + 0,56

0,6 ml de sol. de $Cr_2O_7(NH_4)_2$ al 20%

(0,12 g)

Mercurio tomado: 5 mg

Volúmen : 5 ml

piridina : 0,2 ml

IK 2,5 %: 2 ml

	<u>$S_2O_3Na_2$ 0,025 N (ml)</u>	<u>$S_2O_3Na_2$ 0,025 N</u>	<u>Hc. hallado, en mg</u>
1	5,89 (f:1,0051)	5,92	4,949
2	5,90 "	5,93	4,957
3	5,89 "	5,92	4,949
4	5,99 (f: 0,9982)	5,98	4,998
5	5,98 "	5,97	4,990
6	5,97 "	5,96	4,982
7	5,99 (f:0,9965)	5,97	4,990
8	5,99 "	5,97	4,990

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,027	
2		- 0,019	
3		- 0,027	
4		+ 0,022	
	<u>4,976</u>		<u>0,13</u>
5		+ 0,014	
6		+ 0,006	
7		+ 0,014	
8		+ 0,014	

Error sistemático %: - 0,40

0.4 ml de sol. de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ 20%

(0.08 g)

Mercurio tomado : 5 mg

Volúmen : 5 ml

Piridina : 0,2 ml

IK 2,5 % : 2 ml

	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0.025 N (ml)</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	6,11 (f:0,9775)	5,98	4,993
2	6,02 "	5,89	4,920
3	6,08 "	5,94	4,968
4	6,08 "	5,94	4,968
5	6,07 "	5,93	4,960
6	6,08 "	5,94	4,968

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,030	
2		- 0,043	
3		+ 0,005	
4	<u>4,963</u>	+0,005	<u>0,13</u>
5		- 0,003	
6		+ 0,005	

Error sistemático % : - 0,72

0,3 ml de sol. de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ 20 %
(0,06 g)

Mercurio tomado : 5 mg

Volúmen : 5 ml

Piridina : 0,2 ml

IK 2,5 % : 2 ml

	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,025 N (ml)</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,72 (f:0,9965)	5,70	4,765
2	5,73 "	5,71	4,774
3	5,85 (f:1,0036)	5,87	4,908
4	5,79 "	5,81	4,859
5	5,73 "	5,75	4,808
6	5,82 "	5,84	4,883

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,068	
2		- 0,059	
3		+ 0,075	
4	<u>4,833</u>	+ 0,026	<u>0,42</u>
5		- 0,025	
6		+ 0,050	

Error sistemático %: - 3,34

El intervalo óptimo de concentración del $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ está comprendido entre 0,4 y 0,7 ml de una solución al 20 %, es decir, un exceso de quince a veinte veces la cantidad teórica. Con más bajas concentraciones se obtienen errores por defecto. Con mayor concentración, los resultados son altos, y no se deben, como podría creerse, a deficiencia de lavado, pues se ensayó con mayor número de estos lavados y el error persistió.

e) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE PIRIDINA

0.5 ml de Piridina

Mercurio tomado : 5 mg

Volúmen : 5 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂: 0,6 ml de sol.20 %.

IK 2,5 % : 2 ml

	<u>S₂O₃Na₂ 0,025 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,72 (f:1,0054)	5,75	4,808
2	5,73 "	5,76	4,816
3	5,80 "	5,83	4,875
4	5,77 "	5,80	4,850
5	5,81 (f:1,0043)	5,84	4,878
6	5,82 "	5,85	4,886
7	5,70 (F:0,9982)	5,69	4,757
8	5,87 "	5,86	4,898
9	5,73 "	5,72	4,782
10	5,88 "	5,87	4,906
	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del</u>
1		- 0,038	<u>Término Medio. %</u>
2		- 0,030	
3		+ 0,029	
4		+ 0,004	
5		+ 0,032	
6	<u>4,846</u>	+ 0,040	<u>0,29</u>
7		- 0,089	
8		+ 0,052	
9		- 0,064	
10		+ 0,060	

0.4 ml de Piridina

Mercurio tomado: 5 mg

Volúmen: 5 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂: 0.6 ml de sol. 20 %.

IK 2.5 %: 2 ml

	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado en mg</u>
1	5,89 (f:0,9982)	5,88	4,915
2	5,93 "	5,92	4,948
3	5,93 "	5,92	4,948
4	5,95 "	5,94	4,958
5	5,91 "	5,90	4,932
6	5,88 (f:0,9965)	5,86	4,898
7	5,90 "	5,88	4,916

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,016	
2		+ 0,017	
3		+ 0,017	
4	<u>4,931</u>	+ 0,027	<u>0,14</u>
5		+ 0,001	
6		- 0,033	
7		- 0,016	

Error sistemático %: - 1,38

0.2 ml de Piridina

Mercurio tomado : 5 mg

Volumen : 5 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂ : 0,6 ml de sol. 20 %.

IK 2,5 % : 2 ml

	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,89 (f:1,0051)	5,92	4,949
2	5,90 "	5,93	4,957
3	5,89 "	5,92	4,949
4	5,99 (f:0,9982)	5,98	4,998
5	5,98 "	5,97	4,996
6	5,97 "	5,96	4,982
7	5,99 (f:0,9965)	5,97	4,990
8	5,99 "	5,97	4,990

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,027	
2		- 0,019	
3		- 0,027	
4	<u>4,976</u>	+ 0,022	<u>0,42</u>
5		+ 0,014	
6		+ 0,006	
7		+ 0,014	
8		+ 0,014	

Error sistemático % : - 0,43

0.05 ml de Piridina

Mercurio tomado : 5 mg

Volumen : 5 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂ : 0,6 ml de sol. 20 %

IK 2,5 % : 2ml

	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado en mg</u>
1	5,96 (f:0,9965)	5,94	4,965
2	5,93 "	5,91	4,940
3	5,86 "	5,84	4,881
4	5,94 "	5,92	4,948
5	5,91 "	5,89	4,923
6	5,92 "	5,90	4,925

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,035	
2		+ 0,010	
3		- 0,049	
4	<u>4,930</u>	+ 0,018	<u>0,17</u>
5		- 0,007	
6		- 0,005	

Error sistemático % : - 1,14

0.025 ml de Piridina

Mercurio tomado : 5 mg

Volumen : 5 ml

Cr₂O₇(NH₄)₂ : 0,6 ml de sol. 20 %

IK 2,5 % : 2ml

	<u>S₂O₇Na₂ 0.025 N (ml)</u>	<u>S₂O₇Na₂ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado en mg</u>
1	5,83 (f:1,0036)	5,85	4,891
2	5,82 "	5,84	4,883
3	5,73 "	5,75	4,808
4	5,79 "	5,81	4,858
5	5,84 "	5,86	4,899
	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del</u>
1		+ 0,023	<u>Término Medio %</u>
2		+ 0,015	
3	<u>4,868</u>	- 0,060	<u>0,24</u>
4		- 0,010	
5		+ 0,03L	

Error sistemático % : - 2,64

Entre 0,1 y 0,3 ml de piridina, se obtienen los valores más correctos. La piridina tiene una acción disolvente sobre el complejo, de modo que a mayor concentración, los valores se hacen muy bajos. Con menor cantidad se obtienen también resultados bajos, apesar de usar una cantidad muy superior a la cantidad teórica (0,004), como sucede usando 0,025 ml de piridina (0,25 de sol. 10 %), es decir, seis veces esa cantidad. Con menor cantidad no se produce precipitado.

a) INFLUENCIA DE LA ACIDEZ CLORHIDRICA

Acido clorhidrico 8 normal

Mercurio tomado : 5 mg

Volumen : 5 ml

piridina : 0,2 ml

$\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$: 0,6 ml de sol. 20 %

IK 2.5 % : 2 ml

HCl 8 Normal: 33 ml de ClH(d:1,19) se diluyeron hasta 100 ml con agua destilada. Se usaron 5 ml de este ClH para disolver el complejo.

	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0.025 N (ml)</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	6,09 (f:0,9957)	6,06	5,070
2	6,11 "	6,08	5,086
3	5,97 (f:1,0000)	5,97	4,991
4	5,92 "	5,92	4,948
5	6,01 "	6,01	5,024
6	6,01 "	6,01	5,024

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,046	
2		+ 0,062	
3		- 0,033	
4	<u>5,024</u>	- 0,076	<u>0,29</u>
5		0	
6		0	

Error sistematico % : + 0,48

Acido Clorhídrico 5 Normal

Mercurio tomado : 5 mg

Volumen : 5 ml

piridina : 0,2 ml

Dicromato de Amonio : 0,6 ml de sol. 20 %

IK 2.5 % : 2 ml

HCl 5 normal 20,6 cc de ClH(d:1,19) se diluyeron hasta 100 ml con agua dest. Se usaron 5 ml de este ClH para disolver el complejo.

	<u>S₂O₇Na₂ 0.025 N (ml)</u>	<u>S₂O₇Na₂ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,94 (f:0,9957)	5,91	4,944
2	5,94 "	5,91	4,944
3	5,99 "	5,96	4,986
4	5,96 "	5,93	4,961
5	5,89 (f:1,0000)	5,89	4,924
6	5,91 "	5,91	4,944

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término medio %</u>
1		- 0,005	
2		- 0,006	
3		+ 0,036	
4	<u>4,950</u>	+ 0,011	<u>0,13</u>
5		- 0,026	
6		- 0,009	

Error sistemático % : - 1,0

Acido clorhídrico 2.4 normal

Mercurio tomado : 5 mg

Volúman : 5 ml

piridina : 0,2 ml

Dicromato de amonio : 0,6 ml de sol. 20 %.

IK 2.5 % : 2 ml

ClH 2.4 normal : 19,8 cc de ClH(d:1,19) se diluyeron hasta 100 ml con agua dest. Se usaron 5 ml de este ClH para disolver el complejo.

	<u>S₂O₇Na₂ 0.025 N (ml)</u>	<u>S₂O₇Na₂ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,93 (f: 1,0020)	5,94	4,968
2	5,92 "	5,93	4,959
3	5,98 "	5,99	5,009
4	5,89 "	5,90	4,938
5	5,93 "	5,94	4,968
6	5,94 "	5,95	4,976

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,002	
2		- 0,011	
3		+ 0,039	
4	<u>4,970</u>	- 0,032	<u>0,12</u>
5		- 0,002	
6		+ 0,006	

Error sistemático % : - 0,6

Acido clorhídrico 1.8 normal

Mercurio tomado : 5 mg

Volúmen : 5 ml

Piridina: 0,2 ml

Dicromato de amonio : 0,6 ml de sol. 20 %

IK 2.5 % : 2 ml

ClH 1.8 normal: 14,9 cc de ClH(d:1,19) se diluyeron hasta 100ml con agua dest. Se usaron 5 ml de este ClH para disolver el complejo.

	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0.025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,99 (f:1,0020)	6,00	5,013
2	5,95 "	5,96	4,984
3	5,98 "	5,99	5,009
4	5,98 "	5,99	5,009
5	5,96 "	5,97	4,992
6	5,99 "	6,00	5,018

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,013	
2		- 0,021	
3		+ 0,004	
4	<u>5,005</u>	+ 0,004	<u>0,09</u>
5		- 0,013	
6		+ 0,013	

Error sistemático % : + 0,1

Acido clorhídrico 1,2 normal

Mercurio tomado : 5 mg

Volumen : 5 ml

Piridina : 0,2 M,

Dicromato de amonio : 0,6 ml de sol. 20 %.

IK 2,5 %: 2 ml

ClH 1,2 normal : 9,9 cc de ClH(d:1,19) se diluyeron hasta 100 ml con agua dest. Se usaron 5 ml de este ClH para disolver el complejo.

	<u>S₂O₃Na₂ 0,025 N (ml)</u>	<u>S₂O₃Na₂ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,89 (f:1,0051)	5,92	4,949
2	5,90 "	5,93	4,957
3	5,89 "	5,92	4,949
4	5,99 (f:0,9982)	5,98	4,998
5	5,98 "	5,97	4,990
6	5,97 "	5,96	4,982
7	5,99 (f:0,9965)	5,97	4,990
8	5,99 "	5,97	4,990

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,027	
2		- 0,019	
3		- 0,027	
4		+ 0,022	
5	<u>4,976</u>	+ 0,014	<u>0,12</u>
6		+ 0,006	
7		+ 0,014	
8		+ 0,014	

Acido clorhídrico 0,6 normal

Mercurio tomado : 5 mg

Piridina : 0,2 ml

Dicromato de amonio : 0,6 ml de sol. 20 %

IK 2,5 % : 2 ml

ClH 0,6 normal : 5 cc de ClH(d:1,19) se diluyeron hasta 100 con agua dest. Se usaron 10 ml de este ClH para disolver el complejo.

	<u>S₂O₈Na₂ 0,025 N (ml)</u>	<u>S₂O₈Na₂ 0,025 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	5,93 (f:0,9957)	5,91	4,973
2	5,91 "	5,89	4,919
3	5,92 (f:0,9932)	5,88	4,916
4	5,93 "	5,89	4,924

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,013	
2		- 0,005	
3	<u>4,924</u>	- 0,008	<u>0,07</u>
4		0	

Error sistemático % : - 1,52

La titulación es independiente de la mayor o menor acidez clorhídrica. Con menor concentración de ácido no puede realizarse la iodometría, pues no hay formación de I₂ al agregar el IK.

Los mejores valores se obtienen, sin embargo, en el intervalo comprendido entre 1,2 y 2,4 normal. Con mayor concentración ácida aumenta el error medio.

En todas las determinaciones, debe entenderse que se trata de acidez clorhídrica total.

B.- ARTICULO DEL TIPOCIANATO

5) SINTESIS BIBLIOGRAFICA Y DISCUSION DEL METODO.

Las primeras tentativas para la determinación del mercurio basadas en la formación de productos debilmente disociados, datan del año 1908. En dicho año, E. Rupp (7), publicó en los anales de la Sociedad Química Alemana dos métodos de titulación: uno consistía en la determinación de mercurio con solución 0,1 normal de sulfocianuro alcalino y el otro con solución 0,1 normal de I_2 y $S_2O_3Na_2$, respectivamente. Como el $(NO_3)_2Hg$ tiene analogías con el NO_3Ag se pensó que podría por tanto ser titulado con solución de sulfocianuro usando como indicador una sal férrica.

Müller y O. Beuda (8), disuelven el mercurio en ácido nítrico, tratan con un exceso de permanganato de potasio, eliminando el exceso de permanganato con sulfato ferroso. Luego proceden del mismo modo que Rupp, pero determinan el punto final electrolíticamente.

Muchos analistas prefieren reducir el ión mercurio a mercurio metálico. En el año 1937, (9), se publica un método reduciendo la sal mercuríca con aldehído fórmico. Luego se disuelve el mercurio en ácido nítrico y se titula en la forma habitual con tiocianato usando alumbre férrico como indicador. El procedimiento es aplicable en presencia de sustancias que interfieren con muchos otros métodos.

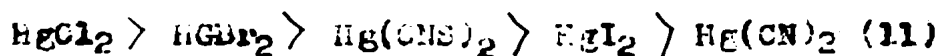
Durante la evolución del uso de la mono y dietilamina para la determinación de halógenos en

compuestos orgánicos e inorgánicos, la observación hecha por Meltner, Fohlberg y Kleiner de que la amina puede reducir las sales mercuricas en solución acuosa, originó su uso en la determinación cuantitativa del mercurio. Rauscher (10), la aplicó para determinar pequeñas cantidades de mercurio, el cual, después del tratamiento, aparece como un glóbulo debajo de la amina; dicho glóbulo, lavado, se disuelve en HNO_3 y se titula con tiocianato.

La bibliografía de este método no es extensa y la mayor parte son publicaciones alemanas del período de guerra que no he podido conseguir.

Discusión del método:

La valoración de mercurio con sulfocianuro se funda en el hecho de que el $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ está muy poco disociado. Las constantes de disociación de los haluros decrecen en el siguiente orden:



Si, por tanto, una solución mercurica normalmente disociada como el $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ o el perclorato, se agrega a una solución de halogenuro, el ión haluro es desplazado de la solución hasta que se alcanza el punto de equilibrio. La solución saturada de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ contiene pequeñas cantidades de ión $(\text{SCN})^-$ y de ión Hg^{++} ; sin embargo, la concentración de ión SCN^- es suficiente para dar, con ácido nítrico y alumbre férrico amoniacal, una pálida pero neta coloración rosada-amarillenta, especialmente a temperaturas menores de 20°C .

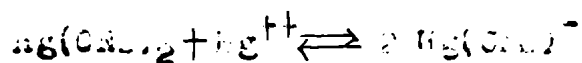
Si uno titula solución de Hg^{++} con sulfo-

cianuro y alumbre f3nico como indicador, se llega al punto de equilibrio. Se ha establecido a trav3s de muchas investigaciones que la concentraci3n del i3n SCN^- depende grandemente de la temperatura. Una soluci3n saturada con $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ a 30° muestra un intenso color, mientras que una soluci3n saturada a 12°C , casi no tiene color. Se hacen titulaciones muy precisas a 15°C . El error de titulaci3n es en este caso, muy peque1o.

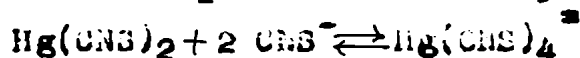
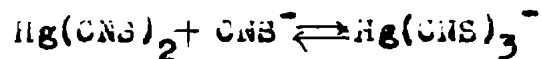
Vollhard (12) ha descrito la determinaci3n del mercurio con SCN^- y reconoci3 que el punto final es prematuro. Es ventajoso que la concentraci3n de HNO_3 sea lo menor posible, pero, de acuerdo a observaciones efectuadas, la concentraci3n del 3cido n3trico casi no afecta el resultado, a bajas temperaturas.

$(\text{SCN})_2\text{Hg}$ es debilmente soluble en agua, pero en la titulaci3n permanece en soluci3n porque se forma un complejo con exceso de i3n mercur3ico; solamente en la vecindad del punto de equivalencia se separa en forma cristalina. Si se usa una soluci3n saturada de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ a la temperatura 3ptima como referencia, la determinaci3n es muy exacta. Solamente trabajando a menos de 15°C la soluci3n de referencia es sup3rflua.

El punto final de la reacci3n no es estrictamente, con aproximaci3n del 1/100, el que corresponde a la formaci3n de $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ de acuerdo con la concentraci3n de mercurio presente. No corresponde exactamente al punto estequiom3trico por la formaci3n de complejos con exceso de i3n Hg^{++} :



y con exceso de ión SCN^- :



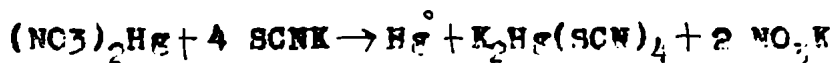
Además, cuando uno agrega una pequeña cantidad de SCN^- en exceso, una parte entra a formar esos complejos poco disociados y otra parte queda libre. La parte que queda libre forma $(\text{SCN})_3^-$ con el indicador. Entonces, lo mejor es hacer un ensayo en blanco para saber cuánto es lo que se gasta y tener así una idea para poder disminuir el error. Generalmente se usa una gota de solución 0,1 normal de SCN^- ; se hace así la corrección correspondiente. En esa forma se llega a la aproximación 1/100.

6) INTERFERENCIAS

Para poder emplear este método debe haber ausencia total de iones cloruro, de iones mercuriosos y de ácido nitroso. El cloruro de mercurio no reacciona con el sulfocianuro debido a su bajo grado de disociación. Lo mismo sucede con cualquier solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ que contenga cloruros, porque en ella se forma el sublimado,

Las sales mercuriosas reaccionan con los sulfocianuros alcalinos formando mercurio metálico y sulfocianuro de mercurio. Por lo tanto, se advierte la presencia del ión mercurioso al formarse un enturbiamiento grisáceo durante la titulación. Pequeñas cantidades de sal mercuriosa se encuentran generalmente en soluciones que han sido hechas con mercurio en ácido nítrico. La reacción del ión mercurio con sul-

focianuro es como sigue:



Se aconseja en estos casos agregar cierta cantidad de una solución de MnO_4K hasta que se produzca una coloración rosada de cinco minutos de duración, o un precipitado permanente. El exceso de permanganato se destruye con sulfato ferroso. Se titula la solución perfectamente clara. No se debe eliminar el exceso de permanganato con ácido oxálico o una sustancia que pueda formar, porque se pueda formar oxalato de mercurio insoluble.

Esta forma de oxidación es más sencilla que la eliminación del ácido nítrico por medio de insuflación de aire y más segura que la oxidación del ión mercurioso por medio de intenso tratamiento con ácido nítrico a altas temperaturas, casos en los cuales se volatiliza una cierta cantidad de mercurio. Se emplea el método del tiocianato cuando el mercurio se encuentra en forma de nitrato o sulfato, con exclusión de iones cloro.

Ya que, aparte de la plata, no hay otro metal pesado que reaccione con tiocianatos alcalinos, se puede titular perfectamente el mercurio en soluciones que contengan todavía otros metales pesados, lo cual es especialmente indicado para determinar mercurio en sus formas comerciales o en sus aleaciones. El método permite también la determinación del mercurio en combinaciones orgánicas como la mercuri-succinimida o el salicilato de mercurio. Esta clase de combinaciones se mineralizan en el Kjeldahl con SO_4H_2 concentrado; luego se oxidan con MnO_4K y se titulan en soluciones razonablemente diluidas con tiocianato y alumbre férrico como indicador.

7) PREPARACION DE REACTIVOS

Solución 0,01 M de $(NO_3)_2Hg$: 2,1661 g de $(NO_3)_2Hg$ se disuelven en 68 cc de NO_3H (d:1,41) y se diluye hasta 1 lt. Esta solución tiene una acidez libre nítrica 1 normal. También se prepararon otras soluciones de distinta concentración de mercurio.

Solución de $SCNNH_4$ 0,1 N: Se disuelven 7,61 g de $SCNNH_4$ en agua y se diluye hasta 1 litro.

Solución de alumbre férrico: Se prepara una solución saturada de sulfato férrico amónico. Se agrega suficiente NO_3H , liberado de NO_2H , para aclarar la solución que solo debe tener un pálido color amarillento.

Solución de NO_3Ag 0,1 Normal: se disuelven 8,4940 g de NO_3Ag en agua, se agregan unas gotas de NO_3H para conservar la solución y se diluye hasta 500 ml. Esta solución se conserva bastante tiempo al abrigo de la luz.

Standardización:

Se titulan 25 ml de solución 0,1 normal de NO_3Ag con $SCNNH_4$ en presencia de 1 ml de alumbre férrico. Se hacen cuatro o cinco determinaciones y se promedia para obtener el factor. En todas las determinaciones efectuadas en este trabajo se ha descontado el SCN^- gastado en el ensayo en blanco, que fué, en todos los casos, una gota del tiocianato usado oportunamente.

8) PARTE EXPERIMENTAL

e) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE MERCURIO

200.61 mg de Mercurio

Volúmen : 20 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

Indicador: 5 gotas

	<u>SCNNH₄ 0.1 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄ 0.1 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	20,19 (f:0,9960)	20,11	201,69
2	20,21 "	20,13	201,89
3	20,24 "	20,16	202,19
4	20,21 "	20,13	201,89
5	20,24 "	20,16	202,19
6	20,24 "	20,16	202,19

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,32	
2		- 0,12	
3		+ 0,18	
4	<u>202,01</u>	- 0,12	<u>0,64</u>
5		+ 0,18	
6		+ 0,18	

Error sistemático % : + 0,7

100.36 mg de Mercurio

Volumen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH, 0.05 N (ml)</u>	<u>SCNNH, 0.05 N</u>	<u>Hg hallado en mg</u>
1	20,18 (f: 0,9960)	20,10	100,80
2	20,18 "	20,10	100,80
3	20,16 "	20,08	100,70
4	20,18 "	20,10	100,80
5	20,13 "	20,05	100,55
6	20,19 "	20,11	100,85

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,05	
2		+ 0,05	
3		- 0,05	
4	<u>100,75</u>	+ 0,05	<u>0,03</u>
5		- 0,20	
6		+ 0,10	

Error sistemático % : + 0,39

60.180 mg de Mercurio

Volúmen : 10 ml

Acidez nítrica libre: 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SGNNH, 0.05 N (ml)</u>	<u>SGNNH, 0.05 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	12,08 (f:0,9943)	12,01	60,235
2	12,08 "	12,01	60,235
3	12,10 "	12,03	60,355
4	12,11 "	12,04	60,385
5	12,08 "	12,01	60,235
6	12,09 "	12,03	60,285

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error. Gal</u>
			<u>Término Medio %</u>
1		+ 0,050	
2		- 0,050	
3		+ 0,050	
4	<u>60,285</u>	+ 0,101	<u>0,01</u>
5		- 0,050	
6		0	

Error sistemático % : + 0,17

20,060 mg de Mercurio

Volumen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNH₄ 0,01 N (ml)</u>	<u>SCNH₄ 0,01 N</u>	<u>En hallado, en mg</u>
1	20,25 (f:0,9903)	20,05	20,114
2	20,24 "	20,04	20,104
3	20,20 "	20,00	20,064
4	20,24 "	20,04	20,104
5	20,22 "	20,03	20,094
6	20,19 "	19,99	20,054

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio \bar{x}</u>
1		+ 0,025	
2		+ 0,015	
3		+ 0,025	
4	<u>20,009</u>	+ 0,015	<u>0,04</u>
5		+ 0,005	
6		- 0,035	

Error sistemático \bar{x} : + 0,14

10.030 mg de Mercurio

Volúmen : 10 ml

Acidez nitríca libre : Inormal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNH₄, 0.01 N (ml)</u>	<u>SCNH₄, 0.01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	10,15 (f:0,9903)	10,05	10,065
2	10,09 "	9,92	10,022
3	10,10 "	10,00	10,032
4	10,16 "	10,06	10,091
5	10,12 "	10,02	10,005
6	10,09 "	9,99	10,022

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,025	
2		- 0,018	
3		- 0,008	
4	<u>10,040</u>	+ 0,051	<u>0,1</u>
5		- 0,035	
6		- 0,018	

Error sistemático % : + 0,1

6.020 mg de Mercurio

Volumen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH₄, 0.005 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄, 0.005 N</u>	<u>Hg hallado. en mg</u>
1	11,70 (f:1,0224)	11,95	5,999
2	11,70 "	11,95	5,999
3	11,68 "	11,94	5,989
4	11,73 "	11,99	6,014
5	11,75 "	12,01	6,025
6	11,69 "	11,95	5,994

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,004	
2		- 0,004	
3		- 0,014	
4	<u>6.003</u>	+ 0,011	<u>0.07</u>
5		- 0,023	
6		- 0,009	

Error sistemático % : - 0,28

2,010 mg de Mercurio

Volumen : 5 ml

Acidez nitríca libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH₄ 0,005 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄ 0,005 N</u>	<u>Hg hallado en mg</u>
1	3,95 (f:1,0022)	3,96	1,985
2	3,90 "	3,91	1,960
3	3,98 "	3,99	2,000
4	3,93 "	3,94	1,975
5	3,94 "	3,95	1,980
6	3,93 "	3,94	1,975

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dist. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,006	
2		- 0,019	
3		- 0,021	
4	<u>1,979</u>	- 0,004	<u>0,18</u>
5		+ 0,001	
6		- 0,004	

Error sistemático % : - 1,54

Se pueden obtener por este método buenos valores hasta la determinación de más ó menos 5 mg de mercurio. En la detreminación de 2 mg, si bien los errores no son muy grandes, se ve que son todos errores por defecto. Para determinar menores cantidades, habría que diluir más el tiocianato, y ello no es posible, pues el viraje es ya muy dificultoso con SCNNH₄ 0,005 N, a pesar de usar un indicador tan sensible como la sal férrica.

g) INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE INDICADOR

2 gotas de alumbre ferrico amónico

(0,1 ml de sol. sat)

Mercurio tomado : 20,060 mg

Volúmen : 10 ml.

Acidez nítrica libre : 1 normal

	<u>SCNNH4 0,01 N</u>	<u>SCNNH4 0,01 N</u>	<u>Hg. hallado. eneg</u>
1	19,86 (21,0132)	20,12	20,182
2	19,84 "	20,10	20,162
3	19,85 "	20,11	20,172
4	19,84 "	20,10	20,162
5	19,86 "	20,12	20,182
6	19,84 "	20,10	20,162

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,012	
2		- 0,008	
3		+ 0,002	
4	<u>20,170</u>	- 0,008	<u>0,02</u>
5		- 0,012	
6		- 0,008	

Error sistemático % : + 0,55

4 gotas de alumbre férrico amónico

(0,2 ml de sol. sat.)

Mercurio tomado : 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

	<u>SCNH₄ 0,01 N (ml)</u>	<u>SCNH₄ 0,01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	19,82 (f:1,0132)	20,08	20,140
2	19,77 "	20,03	20,093
3	19,80 "	20,06	20,121
4	19,83 "	20,09	20,152
5	19,80 "	20,06	20,121
6	19,79 "	20,05	20,111

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,017	
2		- 0,030	
3		- 0,002	
4	<u>20,123</u>	+ 0,029	<u>0,03</u>
5		- 0,002	
6		- 0,012	

Error sistemático % : + 0,32

6 gotas de alumbre férrico amónico

(0,3 ml de sol. sat)

Mercurio presente : 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

	<u>SCNH₄ 0,01 N (M1)</u>	<u>SCNH₄ 0,01 N</u>	<u>Resultado en mg</u>
1	19,76 (rel, 0132)	20,04	20,101
2	19,74 "	20,00	20,061
3	19,76 "	20,02	20,081
4	19,75 "	20,01	20,071
5	19,76 "	20,02	20,081
6	19,76 "	20,02	20,081

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,022	
2		- 0,018	
3		+ 0,002	
4	<u>20,072</u>	+ 0,003	<u>0,002</u>
5		- 0,002	
6		+ 0,002	

error sistemático % : + 0,09

8 rotas de alumbre férrico amónico

(0,4 ml de sol. sat.)

Mercurio tomado : 20,060 mg

Volúmen: 10 ml

Acidez nítrica libre: 1 normal

	<u>SCNNH₄ 0.01 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄ 0.01 N</u>	<u>Hg hallado en mg</u>
1	19,71 (f:1,0132)	19,97	20,030
2	19,69 "	19,95	20,010
3	19,69 "	19,95	20,010
4	19,74 "	20,00	20,061
5	19,72 "	19,98	20,040
6	19,72 "	19,98	20,040

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,002	
2		- 0,022	
3		- 0,022	
4	<u>20,032</u>	+ 0,029	<u>0,03</u>
5		+ 0,008	
6		+ 0,008	

Error sistemático % : - 0,13

10 gotas de alumbre ferrico amónico

(0,5 ml de sol. sat.)

Mercurio presente: 20,060 mg

Volumen: 10 ml

Acidez nítrica libre: 1 normal

	<u>SCNH₄ 0,01 N (ml)</u>	<u>SCNH₄ 0,01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	19,69 (11,0132)	19,95	20,010
2	19,68 "	19,94	20,000
3	19,71 "	19,97	20,030
4	19,71 "	19,97	20,030
5	19,70 "	19,96	20,020
6	19,68 "	19,94	20,000

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio \bar{x}</u>
1		- 0,005	
2		- 0,015	
3		+ 0,015	
4	<u>20,015</u>	+ 0,015	<u>0,03</u>
5		+ 0,005	
6		- 0,015	

Error sistemático % : - 0,22

12 gotas de alumbre férrico amónico

(0,6 ml de sol. sat.)

Mercurio presente: 20,060 mg

Volúmen : 10 ml

Acidez nítrica libre: normal

	<u>30NNH₄ 0.01 N (ml)</u>	<u>SCNH₄ 0.01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	19,80 (f:1,0132)	19,92	19,980
2	19,81 "	19,95	19,990
3	19,81 "	19,93	19,990
4	19,81 "	19,93	19,990
5	19,80 "	19,92	19,980
6	19,76 "	19,88	19,940

	<u>Valor Medio</u>	<u>DESV. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,002	
2		+ 0,012	
3		+ 0,012	
4	<u>19,978</u>	+ 0,012	<u>0,04</u>
5		+ 0,002	
6		- 0,078	

Error sistemático % : - 0,41

Pequeñas cantidades de indicador dan por resultado valores altos, ya que es preciso que haya mayor exceso de SCN^- para apreciarse el viraje. La mejor cantidad es de cuatro a ocho gotas, (0,2 a 0,4 cc) de una solución saturada de alumbre férrico. Mayor cantidad no es recomendable, porque al color del viraje, se superpone el color propio del indicador.

g) INFLUENCIA DE LA ACIDEZ NITRICA

Acidez nítrica 5 normal

Mercurio presente: 20,060 mg

Volúmen : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>HCNHN₃ 0.01 N (ml)</u>	<u>SCNHN₃ 0.01 N</u>	<u>He hallado, en mg</u>
1	19,99 (f:1,0060)	20,11	20,170
2	20,00 "	20,12	20,180
3	19,96 "	20,08	20,140
4	19,94 "	20,06	20,120
5	19,95 "	20,07	20,130
6	19,96 "	20,08	20,140

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,032	
2		+ 0,037	
3		- 0,007	
4	<u>20,147</u>	- 0,027	<u>0,04</u>
5		- 0,017	
6		- 0,007	

Error sistemático $\frac{1}{2}$: + 0,43

Se preparó la solución de Mercurio, de acidez nítrica libre 5 normal con: 2,1660 g de CHg más 334,6 cc de NO_2H 65% y diluyendo hasta un litro.

Acidez nítrica 3 normal

Mercurio presente : 20,060 mg

Volúmen : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH₄ 0,01 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄ 0,01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	19,94 (f:1,0060)	20,06	20,120
2	19,97 "	20,06	20,150
3	19,93 "	20,05	20,110
4	19,92 "	20,04	20,100
5	19,93 "	20,05	20,110
6	19,94 "	20,06	20,120

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término medio %</u>
1		± 0,002	
2		+ 0,037	
3		- 0,008	
4	<u>20.118</u>	- 0,018	<u>0,02</u>
5		- 0,008	
6		+ 0,002	

Error sistemático % : + 0,29

Se preparó la solución de Mercurio, de acidez nítrica 3 normal, entendiéndose que se trata de acidez nítrica libre, con : 2,1560 " de OHg más 201,3 cc de NO₃H de conc. 65 % y diluyendo hasta un litro.

Acidez nítrica 1 normal

Mercurio presente : 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Indicador: 5 gotas

	<u>SCNNE₄, 0.01 N (ml)</u>	<u>SCNNE₄, 0.01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg.</u>
1	20,21 (f:0,9911)	20,03	20,090
2	20,23 "	20,05	20,110
3	20,23 "	20,05	20,110
4	20,20 "	20,02	20,080
5	20,22 "	20,04	20,100
6	20,19 "	20,01	20,070

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,003	
2		+ 0,017	
3		+ 0,017	
4	<u>20,093</u>	- 0,013	<u>0,03</u>
5		+ 0,007	
6		-0,023	

Error sistemático % : + 0,16

Se preparó la solución de Mercurio, de acidez nítrica 1 normal con: 2,1660 g de OHg más 68 cc de NO₃H de conc. 65 % y se diluyó hasta un litro.

Acidez nítrica 0,1 normal

Mercurio presente: 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH, 0.01 N (ml)</u>		<u>SCNNH, 0.01 N</u>		<u>Hg hallado, en mg</u>
1	20,23 (f:0,9911)		20,05		20,110
2	20,26 "		20,08		20,140
3	20,23 "		20,05		20,110
4	20,20 "		20,02		20,080
5	20,22 "		20,04		20,100
6	20,24 "		20,06		20,120

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0	
2		+ 0,030	
3		0	
4	<u>20,110</u>	- 0,030	<u>0,03</u>
5		- 0,010	
6		+ 0,010	

Error sistemático % : + 0,24

Se preparó la solución de Mercurio de acidez nítrica libre 0,1 normal con : 2,1660 g de OHg más 13,3 cc de NO_3H de conc. 65 % y se diluyó hasta un litro.

Acidez nítrica 0.01 normal

Mercurio presente : 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH₄ 0.01 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄ 0.01 N</u>	<u>Hg hallado en mg</u>
1	20,07 (f:0,9990)	20,05	20,110
2	20,06 "	20,04	20,100
3	20,07 "	20,05	20,110
4	20,06 "	20,04	20,100
5	20,06 "	20,04	20,100

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,006	
2		- 0,004	
3	<u>20,104</u>	+ 0,006	<u>0,01</u>
4		- 0,004	
5		- 0,004	

Error sistemático % : + 0,22

Se preparó la solución de Mercurio, de acidez nítrica libre 0,01 normal con : 2,1660 g de OHg más 2,1 cc de NO₃H de conc.65 5 y se diluyó hasta un litro. En este trabajo, al hablar de acidez nítrica, debe entenderse siempre la acidez libre, es decir, descontando el NO₃H que se emplea para transformar el OHg en (NO₃)₂Hg.

La acidez nítrica no influye mayormente, sobre todo a bajas temperaturas. Como se ve, se ha obtenido buenos valores, en un margen muy amplio de acidez.

n) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TITULACION

Titulaciones a 10°

Mercurio presente: 20,060 mg

Volúmen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNH₄ 0,01 N (ml)</u>	<u>SCNH₄ 0,01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	20,19 (f:0,9911)	20,04	20,070
2	20,24 "	20,06	20,100
3	20,22 "	20,04	20,100
4	20,23 "	20,05	20,110
5	20,27 "	20,05	20,150
6	20,23 "	20,05	20,110
7	20,20 "	20,02	20,080

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Temperado Medio %</u>
1		- 0,035	
2		+ 0,014	
3		- 0,008	
4	<u>20,106</u>	+ 0,004	<u>0,03</u>
5		+ 0,044	
6		+ 0,004	
7		- 0,026	

Error sistemático % : + 0,23

Titulaciones a 20°C

Mercurio presente : 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Acid. de nitr. libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH₄ 0,01 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄ 0,01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	20,18 (f:0,9911)	20,00	20,060
2	20,22 "	20,04	20,100
3	20,22 "	20,04	20,100
4	20,20 "	20,02	20,080
5	19,87 (f:1,0060)	19,99	20,049
6	19,86 "	19,98	20,039
7	19,90 "	20,02	20,079
8	19,90 "	20,02	20,079

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,013	
2		+ 0,027	
3		+ 0,027	
4		+ 0,007	
5	<u>20,073</u>	- 0,024	<u>0,03</u>
6		- 0,034	
7		+ 0,006	
8		+ 0,006	

Error sistemático % : + 0,06

Titulaciones a 25°

Mercurio presente : 20,060 mg

Volúmen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNH₄ 0.01 N (ml)</u>	<u>SCNFE₄ 0.01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	19,93 (f:1,0060)	20,05	20,110
2	19,93 r	20,05	20,110
3	19,89 r	20,01	20,069
4	19,92 r	20,04	20,100
5	19,90 r	20,02	20,089
6	19,87 r	19,99	20,049

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Radic 3</u>
1		+ 0,024	
2		+ 0,024	
3		- 0,017	
4	<u>20,085</u>	+ 0,014	<u>0,04</u>
5		- 0,007	
6		- 0,037	

Error sistemático % : + 0,13

Titulaciones a 30°C

Mercurio presente : 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Acidez nítrica libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNH₄ 0,01 N (ml)</u>	<u>SCNH₄ 0,01 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	19,89 (f:1,060)	20,01	20,069
2	19,90 "	20,02	20,079
3	19,87 "	19,99	20,049
4	19,88 "	20,00	20,059
5	19,86 "	19,98	20,039
6	19,89 "	20,01	20,069
7	19,83 "	19,95	20,009

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,016	
2		+ 0,026	
3		- 0,004	
4	<u>20,053</u>	+ 0,006	<u>0,04</u>
5		- 0,014	
6		+ 0,016	
7		- 0,044	

Error sistemático % : - 0,03

Titulaciones a 35°C

Mercurio presente : 20,060 mg

Acidez nítrica libre : 1 normal

Polímero : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>SCN NH₄ 0.01 N (ml)</u>	<u>SCN NH₄ 0.01 N</u>	<u>mg hallado, en mg</u>
1	19,83 (f:1,0031)	19,89	19,951
2	19,83 "	19,89	19,951
3	19,83 "	19,89	19,951
4	19,67 "	19,93	19,992
5	19,84 "	19,90	19,962
6	19,88 "	19,88	19,941

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,007	
2		- 0,007	
3		- 0,007	
4	<u>19,958</u>	+ 0,034	<u>0,03</u>
5		+ 0,004	
6		- 0,017	

Error sistemático % : - 0,51

Titulado de mercurio

Mercurio presente: 20,060 mg

Acidez nítrica libre : 1 normal

Volúmen : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNH₂, C.C.I. N (ml)</u>	<u>SCNH₂, C.C.I. N</u>	<u>Mercurio mg</u>
1	19,82 (f:1,0031)	19,88	19,941
2	19,83 "	19,89	19,951
3	19,82 "	19,88	19,941
4	19,78 "	19,84	19,931
5	19,84 "	19,90	19,962
6	19,84 "	19,90	19,962

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,002	
2		+ 0,008	
3		- 0,002	
4	<u>19,943</u>	- 0,042	<u>0,03</u>
5		+ 0,019	
6		+ 0,019	

Error sistemático % : - 0,58

El método da buenos valores a bajas temperaturas. Se ve que a 35°C los valores son bajos, acentuándose el error a temperaturas más elevadas.

En efecto, al aumentar la temperatura, aumenta la disociación del (SCN)2Hg, y, en consecuencia, la concentración del ión SCN⁻; se for-

na así una concentración... Formar (SCN)⁺3Fe,
y aparece el color antes del punto final.

1) INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE TITULACION

2 minutos

Mercurio presente : 20,060 mg

Acidez nítrica libre : 1 normal

Volúmen : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNHN₃ 0,02 N (ml)</u>	<u>SCNHN₃ 0,02 N</u>	<u>Mercurio, en mg</u>
1	9,96 (1:1,0036)	9,99	20,042
2	9,95	9,99	20,032
3	9,95	9,99	20,032
4	9,96	9,99	20,042
5	9,96	9,99	20,042
6	9,95	9,99	20,032

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,010	
2		- 0,010	
3		- 0,010	
4	<u>20,032</u>	+ 0,010	<u>0,02</u>
5		+ 0,010	
6		- 0,010	

Error sistemático % : - 0,14

4 minutos

Mercurio presente: 20,060 mg

Acidez nitríca libre : 1 normal

Volumen : 10 ml

Indicador: 5 gotas

	<u>SCNNH₄, 0.02 N (ml)</u>	<u>SCNNH₄, 0.02 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	9,97 (f:1,0030)	10,01	20,062
2	9,97 "	10,01	20,062
3	9,97 "	10,01	20,062
4	9,97 "	10,01	20,062
5	9,96	10,00	20,042
6	9,97 "	10,01	20,062

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Int.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,003	
2		+ 0,003	
3		+ 0,003	
4	<u>20,059</u>	+ 0,003	<u>0,01</u>
5		- 0,017	
6		+ 0,003	

Error sistematíco % : - 0,01

5 minutos

Mercurio presc nta : 20,062 mg

Volumen : 10 ml

Acidez nitrica libre : 1 normal

Indicador : 5 gotas

	<u>SCNNH, 0.02 N (ml)</u>	<u>SCNNH, 0.02 N</u>	<u>Hg hallado, en mg</u>
1	9,98 (f:1,0036)	10,01	20,082
2	9,97 "	10,00	20,062
3	9,97 "	10,00	20,062
4	9,98 "	10,01	20,082
5	9,97 "	10,00	20,062
6	9,97 "	10,00	20,062

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,013	
2		- 0,007	
3		- 0,007	
4	<u>20,069</u>	+ 0,013	<u>0,02</u>
5		- 0,007	
6		- 0,007	

Error sistematico % : + 0,04

5 minutos

Mercurio presente : 20,060 mg

Volumen : 10 ml

Asistencia Libre : 1 normal

Indicador : 5 rotas

	<u>SCNNH4 0.02 N (ml)</u>	<u>SCNNH4 0.02 N</u>	<u>Hr hallado, en mg</u>
1	10,12 (fic,9911)	10,03	20,120
2	10,11 "	10,02	20,100
3	10,12 "	10,03	20,120
4	10,12 "	10,03	20,120
5	10,12 "	10,03	20,120
6	10,12 "	10,03	20,120

	<u>Valor Medio</u>	<u>Desv. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		+ 0,003	
2		- 0,007	
3		+ 0,003	
4	<u>20,117</u>	+ 0,003	<u>0,005</u>
5		+ 0,003	
6		+ 0,003	

Error sistemático % : + 0,28

8 minutos

Mercurio presente : 20,062 mg

Acidez nítrica libre : 1 normal

Volumen : 10 ml

Indicador : 5 gotas

	<u>SONNIA 0,02 N (ml)</u>	<u>SONNIA 0,02 N</u>	<u>Hg hallado, mg</u>
1	10,12 (20,9911)	10,03	20,120
2	10,13 "	10,04	20,140
3	10,11 "	10,02	20,100
4	10,13 "	10,04	20,140
5	10,11 "	10,02	20,100
6	10,14 "	10,05	20,160

	<u>Valor Medio</u>	<u>Dev. Ind.</u>	<u>Error del Término Medio %</u>
1		- 0,007	
2		+ 0,013	
3		- 0,027	
4	<u>20,127</u>	+ 0,013	<u>0,04</u>
5		- 0,027	
6		+ 0,033	

Error sistemático % : + 0,33

Los valores son bajos si la titulación se hace en forma muy rápida.
El tiempo correcto es de cuatro a cinco minutos; con seis minutos
los valores comienzan a hacerse altos.

C.- ESTUDIO COMPARATIVO Y CONCLUSIONES

1) Del estudio efectuado del método del complejo mercurio-dicromato-piridina, se deduce que:
Se puede aplicar a la determinación de mercurio en cantidades que oscilan entre 0,2 y 0,0025 g, con una aproximación de 0,08 á 0,4 %.

Precisa un exceso de dicromato de amonio entre quince y veinticinco veces la cantidad estequiométrica. Con mayor cantidad da errores por exceso. Por debajo de esa cantidad los valores se hacen bruscamente bajos.

La piridina tiene una acción disolvente sobre el complejo; además se precisa un exceso de por lo menos diez veces la cantidad teórica para que se produzca el precipitado.

La titulación es independiente de la acidez clorhídrica total, siempre que ésta sea mayor de 0,6 normal, límite debajo del cual no puede realizarse la iodometría, pues no se produce cambio de color al agregar el ioduro de potasio, por no haber formación de iodo.

11) Del estudio efectuado del método del tiocianato se deduce que:

Se puede aplicar a la determinación de mercurio en cantidades que oscilan entre 0,2 y 0,002 con una aproximación de 0,04 á 0,2 %.

Debe trabajarse a temperaturas menores de 25°C. A mayor temperatura aumenta la disociación del $(SCN)_2Hg$.

Por el mismo motivo, es conveniente hacer la titulación a una velocidad intermedia.

La acidez nítrica no influye en forma apreciable.

111) La observación comparativa

de ambos métodos nos lleva a las siguientes conclusiones:

Es aconsejable el método del tiocianato por que:

1°.- Nos permite una mayor aproximación;ésto es lógico,pues por tratarse de un método de volumetría directa,es mucho menor la probabilidad de errores accidentales.

2°.- Es más sencillo.

3°.- Es más rápido.

4°.- Permite una mayor elasticidad de las condiciones.

Pero, en cambio, tiene este método el inconveniente de no poder usarse en presencia de ión cloro. Dada que el ácido clorhídrico es comunmente empleado en la disolución de muestras, no siempre puede usarse este método con preferencia de otros, a pesar de las ventajas antes anotadas.

Las Pines Toledano

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Briggs, Z. Anorg. Allgem. Chemie, 56,254,(1908).
 - 2.- Spacu y Dick , Zeit. Anal. Chem., 76,273,(1929).
 - 3.- Furman y State, Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed.,T.8,pg.467,(1936).
 - 4.- Kolthoff y Furman,Volumetric Analysis,vol.11,pg.343,(1929).
 - 5.- Kolthoff y Sandell,Textbook of Quantitative Inorganic Analysis,pg.624,pub.1943.
 - 6.- Treadwell-Hall,Analytical Chemistry,vol.11,9th ed.,pg.19.
 - 7.- E. Rupp,Chemiker Zeitung, 32, 1077,(1908).
 - 8.- Müller y C. Beuda,Z.Anorg.Allgem.Chem. 3,102,(1924).
 - 9.- Chemical Abstracts,6,960,(1937).
 - 10.- W.Rauscher,Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed.,10,331,(1938).
 - 11.- Kolthoff y Furman,Volumetric Analysis,vol.11,pg.260,(1929).
-