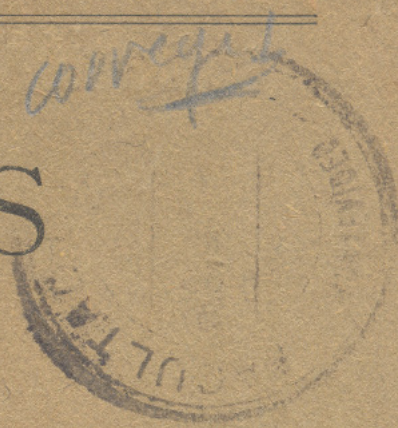


151B

# ANALES

DE LA

## ASOCIACIÓN DE QUÍMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY



### SUMARIO

	<u>Págs.</u>
OBERHAUSER-BUND F. y HEBEL-OYARZUN L.: Estudio sobre la molécula activada del ácido oxálico. . . . .	65
PELUFFO P.: Sobre la sensibilidad de las reacciones del Azul de Prusia y del Sulfocianuro férrico en la investigación del catión férrico y del anión cianógeno. . . . .	95
CHIARINO J. C.: Contribución al estudio químico del Oxicianuro de Mercurio . . . . .	101
AYALA BONILLA W.: Sobre un método clínico de dosificación del ácido salicílico en la orina . . . . .	118
LANZA J.: Miembro ad honórem de nuestra Asociación Facultad de Química y Farmacia: Conferencia de la señorita Clelia Dotta Viglietti . . . . .	132 138
Necrologías: Guillermo Ostwald y José A. Castiglioni. . . . .	140-142

Toda la correspondencia debe ser dirigida a la Asociación de Química y Farmacia del Uruguay, calle Ejido, 1589.— Montevideo.

MONTEVIDEO  
Imprenta Artística, de Dornaleche Hnos.  
Calle Cerro Largo, 783-785  
1932

## **Sobre la sensibilidad de las reacciones del Azul de Prusia y del Sulfocianuro férrico en la investigación del catión férrico y del anión cianógeno.**

Por el Prof. PEDRO PELUFFO

La investigación del catión férrico y la del anión cianógeno se practican por las reacciones del Azul de Prusia (Ferrocianuro férrico) y del sulfocianuro férrico. Estas reacciones específicas del catión férrico, ponen en evidencia en lo que se relaciona al anión cianógeno, su transformación específica en anión ferrocianógeno y sulfocianógeno. Los autores, al tratar la investigación del anión cianógeno por esas reacciones, algunos establecen que son muy sensibles y otros les acuerdan el mismo grado de sensibilidad que en el caso de la del catión férrico. Prácticamente veremos que existe una gran diferencia, explicándose por los distintos pesos y diversa cantidad que de cada uno de los iones que se investigan se requiere para formar el complejo final y también, porque en determinadas condiciones y dentro de ciertas concentraciones de los reactivos que intervienen, se producen complejos que no responden a la constitución química del Azul de Prusia y del Sulfocianuro férrico. Esos complejos, cuyas fórmulas más adelante se indican, presentan además algunos de sus caracteres físicos distintos a los de estos últimos, pudiendo ser causa de errores, sobre todo en la investigación del anión cianógeno, cuando se encuentra en soluciones muy diluídas.

Como las concentraciones de los reactivos influyen en la exactitud de las investigaciones, describo las técnicas que en cada caso me han dado mejor resultado:

**Reacción del Azul de Prusia. — Cation férrico. —** Basta agregar a la solución de sal férrica, neutra o acidulada por el ácido clorhídrico, solución concentrada de ferrocianuro de potasio. Esta reacción permite la investiga-

ción en 1 c. c. de una solución de alumbre de hierro

$\sqrt{\text{Fe}} = 0,00000112$ , es decir que la sensibilidad alcanza a 1 en 1.000.000.

**Anión cianógeno.** — La reacción se ensaya alcalinizando la solución de cianuro con lejía de soda, agregando a la solución de sal ferrosa parcialmente oxidada y acidulando después con ácido clorhídrico se produce el precipitado de Azul de Prusia.

También da buen resultado el tratar la solución en medio neutro, con solución de sulfato ferroso, calentar un corto tiempo y acidular después con ácido clorhídrico. Pero para tener éxito con soluciones muy diluídas, es necesario alcalinizar con 2 o 3 gotas de soda N. y agregar 4 o 5 gotas de solución de sulfato ferroso al 1 %, recientemente preparada. La cantidad de sal férrica necesaria a la reacción se forma dejando pasar un corto tiempo (15 o 20 segundos) antes de acidular con el ácido clorhídrico se produce una coloración verde azulada que al cabo de unas horas da un tenue precipitado azul. Un exceso de sal férrica o ferrosa disminuye la sensibilidad. Operando en las condiciones establecidas, se obtiene reacción franca con 1 c. c. de una solución de cianuro de potasio  $\sqrt{\text{CN}} = 0,00002$ , correspondiendo a una sensibilidad de 1 en 50.000, mucho menor que en el caso de la investigación del catión férrico, aun calculándola teniendo en cuenta los pesos de los iones.

Esta diferencia en la sensibilidad que se encuentra prácticamente, tiene una primera explicación en el estudio de las ecuaciones químicas que traducen las reacciones:

- (1)  $-\text{Fe}^{++} + 2\text{CN}^- = (\text{CN})^2 \text{Fe}$
- (2)  $-\text{CN})^2 \text{Fe} + 4\text{CN}^- = \text{Fe} (\text{CN})^6 - - - -$
- (3)  $-\text{Fe} (\text{OH})^2 + 2\text{CN}^- = (\text{CN})^2 \text{Fe}$
- (4)  $-\text{CN})^2 \text{Fe} + 4\text{CN}^- = \text{Fe} (\text{CN})^6 - - - -$
- (5)  $-\text{CN})^6 - - - - + 4\text{Fe}^{+++} = (\text{Fe} (\text{CN})^6)^3 \text{Fe}_4$

Para producir una molécula de Azul de Prusia de 850 de peso molecular, en el caso de la investigación del catión férrico se necesitan 224 grs. de hierro (E. N.º 5) y en la del anión cianógeno se requieren 18 aniones o sean 468

grs. (E. Nos. 2 y 4). Estas cantidades representan porcentajes de 26,3 y 55,5 respectivamente.

La existencia del complejo  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^6\text{Fe}^6\text{K}^6$  cuya constitución ha sido fijada por WYROUBOFF (Moissan, t. IV, pág. 401), y conocido con el nombre de Azul de Prusia soluble, se produce cuando se agrega a una solución de sal férrica un exceso de solución de ferrocianuro de potasio, es decir, en las mismas condiciones en que se ensaya la reacción en vista de la investigación del catión férrico. Este complejo de peso molecular 1842 grs., necesita para su formación, en el caso del catión férrico, 6 átomos de hierro o sean 336 grs., y en la investigación del cianógeno 36 aniones o 936 grs., cantidades que corresponden a 18,2 % y 50,8 %.

Pero, dadas las condiciones de preparación de esos complejos, el Azul de Prusia se produce en el caso del cianógeno y el Azul de Prusia soluble en el del catión férrico. 100 grs. del primero de esos complejos necesitan 55,5 de cianógeno y 100 grs. del segundo 18,2 de hierro, acentuándose más la diferencia en las cantidades de cianógeno y de hierro que se requieren para producir el complejo que determina la sensibilidad de la reacción.

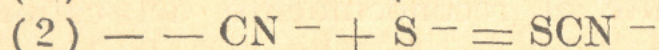
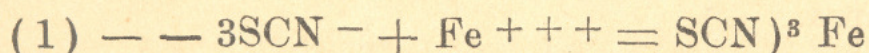
**Reacción del sulfocianuro férrico. — Catión férrico. —** Se ensaya la reacción agregando a la solución de sal férrica una de sulfocianuro de potasio. Se produce una coloración rojo-sangre, tratando el líquido con el éter; éste se colorea en rojo grosella. La presencia de ácido nítrico puede conducir a errores, pues este ácido reacciona con el sulfocianuro dando una coloración roja o rosada, según la concentración del ácido. Algunos suponen que es un producto de oxidación del sulfocianuro que se disuelve en el éter, coloreándolo lo mismo que el compuesto férrico, caracterizando al primero lo fugaz de la coloración de la capa etérea.

Esta reacción permite el reconocimiento del catión férrico en 1 c. c. de una solución de alumbre de hierro  $\sqrt{\text{Fe}}=0,00000112$ . El aumento en la concentración de sulfocianuro sensibiliza la reacción, como se puede comprobar, tomando 3 tubos de ensayo, poniendo en cada uno 1 c. c. de la solución de alumbre de hierro indicada anteriormente, y agregando al N.º 1, 1 c. c. de solución N/10 de sulfocianuro de potasio; al N.º 2, 1 c. c. de sol. normal y al

N.º 3, 1 c. c. de sol. 10 normal. Se aprecia una diferencia en la intensidad de la coloración roja producida. Si se tratan los líquidos por igual volumen de éter (10 c. c.), también se nota una diferencia en el color de la capa etérea. La sensibilidad alcanza, operando con solución concentrada de sulfocianuro de potasio, a un límite mayor que 1 en 1.000.000.

**Anión cianógeno.** — La técnica que me ha dado mejor resultado es la siguiente: se pone en un tubo de ensayo un pequeño volumen de solución de cianuro, se agrega unas gotas de polisulfuro de amonio, hasta que el líquido tome una coloración amarilla, y se calienta al baño María durante 20 o 30 minutos. Se acidula después por ácido clorhídrico, el que produce un precipitado blanco de azufre, y se continúa calentando de la misma manera, hasta que el azufre de aspecto coloidal se transforme en un glóbulo amarillo, y por último se agrega 1 o 2 gotas de solución de percloruro de hierro al 10 %. Con soluciones de cianuro de potasio  $\sqrt{CN} = 0,0005$  y de mayores concentraciones se obtiene buen resultado, y el complejo formado responde, en cuanto al color y a la solubilidad en el éter, a lo que se establece para el sulfocianuro férrico. Pero con concentraciones inferiores a las indicadas, el líquido toma un color naranja, y aunque este color se acentúa al agregar más solución férrica, no se obtiene la coloración roja, y al tratar el líquido por el éter, éste no se colorea. De lo cual resulta que de acuerdo con los caracteres que tiene el sulfocianuro férrico, la sensibilidad llega a 1 en 2000, y si se toma como reacción positiva la coloración naranja, el límite es superior a 1 en 50.000.

El estudio de las ecuaciones, enseña ya una diferencia en la sensibilidad de la reacción:

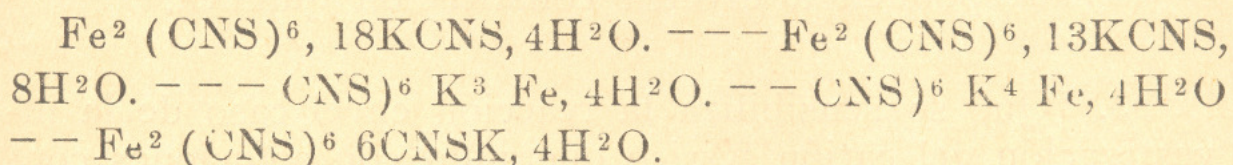


De acuerdo con estas ecuaciones, se tiene que 56 grs. de hierro y 78 de cianógeno producen la misma cantidad de sulfocianuro férrico (230 grs.); siendo esas cantidades el 24,3 % y el 33,9 % respectivamente.

Las soluciones de sulfocianuro de potasio, de concentraciones inferiores a  $\sqrt{SCN} = 0,001$ , al tratarlas por

solución de percloruro de hierro, no dan la coloración roja característica del sulfocianuro férrico, sino que dan color naranja, y al agitarlas con el éter, éste no se colorea. Esta coloración naranja y la no coloración del éter indicarían la posible formación de complejos, en los que la proporción de hierro sería mayor que en la del sulfocianuro férrico.

El grado de sensibilidad en la investigación del catión férrico, como lo he indicado anteriormente, aumenta con la concentración de la solución de sulfocianuro. Existen sulfocianuros de hierro y potasio, de diversa constitución química, respondiendo a las siguientes fórmulas (MOISSAN, t. IV, pág. 418):



En estos complejos, para una misma cantidad de hierro corresponden distintas cantidades de sulfocianuro. Probablemente el aumento en la proporción de éste en la molécula correspondan a complejos de mayor intensidad de coloración de sus soluciones, y así se explicarían los hechos observados, es decir, la mayor sensibilidad que se obtiene con las soluciones concentradas de sulfocianuro en la investigación del catión férrico y la diferencia en el grado de sensibilidad que existe entre el caso de este último y el del anión cianógeno; pues la formación del primer complejo de peso molecular 2278 grs., requiere 112 grs. de hierro y la cantidad de 624 grs. de cianógeno; representando estas cantidades los porcentajes de 4,9 y 27,3. Si en la investigación del catión férrico se forma ese complejo y en la del cianógeno se produce el sulfocianuro férrico, tendremos que los porcentajes correspondientes serán 4,9 de hierro y 33,9 de cianógeno; acusando una mayor diferencia en las cantidades que se necesitan para la formación del complejo que indica la reacción positiva, la que sería disminuída si en el caso de cianógeno se produjese algún complejo, en el que la proporción del hierro fuese mayor que la que tiene el sulfocianuro férrico.

**Conclusiones:**

1. Que la sensibilidad de las reacciones del Azul de Prusia y del Sulfocianuro férrico es mayor en la investigación del catión férrico que en la del anión cianógeno.

2. Que la variación en la sensibilidad obedece:

a) A los distintos pesos y a la diversa cantidad de iones que se necesitan en cada caso para formar el complejo, con cuya presencia damos la reacción positiva.

b) A la formación en cada caso de complejos que responden a diversa constitución química.

3. Que se sensibiliza la reacción en el caso de la investigación del catión férrico operando con soluciones concentradas de ferrocianuro y sulfocianuro de potasio.

4. Que para que el sulfocianuro férrico formado en la investigación del anión cianógeno responda a los caracteres físicos que determinan la exactitud de la reacción, es necesario que la solución de cianuro tenga una concentración superior a  $\sqrt{CN} = 0,005$ .

---