

1915
Tomo XLII

N.ºs 1 y 2

1939

ANALES
DE LA
ASOCIACIÓN DE QUÍMICA Y FARMACIA
DEL
URUGUAY
(REVISTA)



Dirección y Administración :

CALLE EJIDO, 1589

MONTEVIDEO (Uruguay)

Imprenta Artística de Dornaleche Hnos.

Calle Cerro Largo, 783

1940

Estudio sobre los métodos clásicos de dosificación de los cianuros alcalinos

Por el Dr. JUAN F. SAREDO

QUÍMICO FARMACÉUTICO

Dosificación hidrovolumétrica por la plata. — Fué propuesta por Liebig en 1851; como se sabe, consiste en dejar caer una solución de nitrato de plata valorada sobre la solución alcalina de cianuro, hasta obtener un enturbiamiento producido por AgCN ; este método mereció críticas severas, y Villiers entre otros, en su libro *Precis de Chimie Analytique* de Ed. 1893, Pág. 113, dice que el método es poco exacto, pues los resultados dependen de la alcalinidad y dilución de la solución sin embargo, esta causa de error no está debidamente señalada por los autores modernos como Treadwell y Koninck; este último, en su *T. de Chimie Anal. Min.*, 2.ª Ed. Fran. 1918, T. IV, Pág. 189, llega a afirmar que un exceso de álcali no perjudica. De las modificaciones propuestas la que ha tenido más aceptación es la de Denigés, que consiste en operar en medio amoniacal en presencia de KI como indicador Denigés publicó su trabajo primeramente, en el *Journ. de Pharm.* y luego más ampliado en 1895 en los *Ann. de Chimie et Phys.*, T. VI, Pág. 381 al 428; por otra parte, su autor lo expone en su conocido libro "*P. de Chimie Analytique*".

Estudio crítico. — Método de Liebig. — Operando con una solución de cianuro puro en agua, en medio químicamente neutro, la marcha de la dosificación se hace lenta por formarse un precipitado grumoso que se disuelve con dificultad, el final de reacción es suficientemente nítido si se agrega la solución de nitrato de plata por gotas y agitando continuamente. Si la dosificación se hace en medio moderadamente alcalino (10 c.c. de solución de cianuro 0,1 N- 90 c.c. de agua y 3 o 4 gotas de lejía de jaboneros) la marcha de la dosificación es más fácil, pues solo al final el precipitado se disuelve con lentitud y el viraje es bastante nítido. Las cantidades de AgNO_3 empleadas en la dosificación en medio neutro y débil alcalino son prácti-

camente iguales; pero si se aumenta la alcalinidad las cantidades de NO^3Ag necesarias para producir un enturbiamiento persistente aumentan y entonces las críticas que se han hecho a la técnica de Liebig son justificadas, la alcalinidad influye notablemente en la reacción. Trabajando con débil alcalinidad los resultados son constantes; en la práctica tenemos generalmente el cianuro en solución alcalina, se neutraliza con ácido sulfúrico diluído 1 en 25 en presencia de la fenolftaleína o la timolftaleína, una vez virado el indicador, se repone la alcalinidad con lejía de soda al 30 % dejando un exceso de 3 gotas después de virar al alcalino el indicador; luego se valora con solución de NO^3Ag neutra (que no se ha acidificado con ácido nítrico). Los resultados obtenidos son excelentes, prácticamente concuerdan con los del método de Denigés efectuado con 5 c.c. de amoníaco al 20 % y que como veremos al final son los más exactos. El método de Liebig efectuado por la técnica indicada, si no se conociera la modificación de Denigés, sería el método indiscutible; la enorme ventaja del método de Denigés es que: la alcalinidad, aún con 5 c.c. de lejía de soda al 30 % y con los 5 c.c. de amoníaco no tiene influencia; además, el final de reacción es mucho más nítido que en el método de Liebig.

Método de Denigés. — Denigés en la memoria publicada en los Anales ya citados, pág. 381 al 428, afirma que el amoníaco ejerce influencia hasta una cantidad de 30 c.c. y trae el siguiente cuadro:

Cantidades de CNK tomadas.	0,05	0,10	0,15	0,20
Proporción de NO^3Ag 0.1 N empl.	3,85	7,70	11,50	15,40

y en la página siguiente dice textualmente: "Las mismas cantidades de cianuro indicadas precedentemente han sido adicionadas en 4 series de experiencias sucesivas de 100 c. c. de agua y de 10, 20, 30 c. c. de amoníaco, y en fin 30 c. c. de amoníaco y 5 c. c. de lejía de jaboneros, después yoduro de potasio y luego solución argéntica normal décima hasta enturbiamiento persistente. Las cantidades de NO^3Ag respectivamente gastadas para cada caso son: 3,85-7,70-11,50-15,40 es decir, las mismas que en la primera experiencia a pesar de las grandes variaciones en la alcalinidad del líquido tratado". He realizado experiencias en

condiciones semejantes; preparé una solución de 5 grs. de cianuro de potasio de Merck (rotulado puro para análisis) en 1.000 c. c. de agua. Hice una serie de experiencias tomando 10-25 y 50 c.c. de solución, completando con agua destilada a un volumen total de 100 c.c. en todos los casos, luego agregaba 1 c.c. de IK al 10 % y amoníaco oficial al 20 %. Valores medios de tres operaciones:

Amoníaco	10 c. c. solución	Dif.	25 c.c.	Dif.	50 c.c.	Dif.
5	4,03	1,7 %	10,05	0,5 %	19,80	0,5 %
10	4,1	7,5 %	9,95	4,5 %	19,90	3 %
30	4,4		10,50		20,50	

Si analizamos especialmente el caso de la toma de 25 c.c. y 50 c.c. donde los errores quedan reducidos, pues la toma de 50 c.c. fué hecha llenando dos veces la pipeta de 25; además el error de lectura en la bureta se hace menor por ser mayor la cantidad; teniendo en cuenta que es necesario un exceso de reactivo para producir la reacción que nos indica el final de la valoración y que en nuestro caso podemos suponer de 0.05 c.c. de NO^3Ag 0,1 N (como resultado de una prueba en blanco). A la cantidad de solución empleada le restaremos esa cantidad y obtendremos la cantidad neta:

Experiencias con: amoníaco al 20 %	NO^3Ag neto para 25 c. c.	NO^3Ag neto para 50 c. c. 2 tomas de 25 c. c. en 1 solo ensayo	Considerando 2 ensayos independientes de 25 c. c.
5 c.c.	9,90	19,75	19,80
10 c.c.	10,00	19,85	20,00
30 c.c.	10,45	20,45	21,90

Conclusiones. — La influencia del amoníaco es notable y tampoco existe proporcionalidad, pues la influencia decrece al aumentar la concentración de cianuro. Denigés en la pág. 385 de su memoria, después de varias consideraciones de orden termoquímico llega a la conclusión que sólo los yoduros pueden servir teóricamente como reactivos in-

dicadores en la saturación ciano-argentimétrica, pero agrega que operando en solución acuosa simple los resultados no son más satisfactorios que con el método primitivo de Liebig y que los inconvenientes de un exceso de base no son sensiblemente disminuídos. Revisando ese punto he llegado a la conclusión que sólo cuando la alcalinidad es excesiva, más de 2 c.c. de lejía de soda por ensayo sobre un volumen total de 100 c.c., el final de reacción se hace muy difícil por la formación de un precipitado grumoso que se disuelve con dificultad. Pero operando con una alcalinidad moderada (si es excesiva se puede neutralizar y luego agregar 0,5 a 1 c.c. de lejía de soda) el procedimiento es bueno, con la particularidad que la cantidad de NO^3Ag es ligeramente inferior, de alrededor de 0,1 c. c. para cantidades de 15 c. c. 0,1 N.

Explicación de los hechos constatados. — Siendo proverbial la insolubilidad del yoduro de plata en el amoníaco es necesario explicar por qué el precipitado que se forma al hacer la determinación ciano-argentimétrica en presencia del KI resulta fácilmente soluble cuando se agrega un exceso de amoníaco. A Denigés no se le presentó ese problema.

Pensé en la solubilidad del AgI en el amoníaco en presencia del cianuro doble de potasio y plata. Para comprobarlo preparé una solución de cianuro doble disolviendo 2 grs. de cianuro de potasio puro de Merck y agregando solución de nitrato de plata (sin acidificar 0,5 N hasta obtener un ligero precipitado persistente durante varios minutos de agitación, (asegurándose una saturación completa): se diluye a 250 c.c., se filtra 25 c. c. de esta solución, equivalen a valorar unos 15 c. c. de cianuro de potasio 0,1 N. Se toman tres matraces iguales a los que se ponen 75 c.c. de agua destilada y 1 c.c. de KI al 10 %. Luego:

N.º 1 —	(1)	1 gota de NO^3Ag 0,1 N	$\left\{ \begin{array}{l} 2.ª \text{ Parte se} \\ \text{agrega a ca-} \\ \text{da uno 25} \\ \text{c.c. de solu-} \\ \text{ción de cia-} \\ \text{nuro doble.} \end{array} \right.$
N.º 2 — 1 c. c. lejía de soda + » » » »			
N.º 3 — 5 c.c. NH^3 al 20 % + » » » »			

1.ª parte. Los tres matraces quedan turbios pero los dos últimos más intensamente, aunque se agregara más amo-

(1) Al primero hay que agregarle hasta 2 gotas de NO^3Ag para obtener un enturbiamiento aparente.

níaco siguen turbios; pero (2.^a parte) al agregar el cianuro doble el tercer matraz queda límpido, en los dos primeros el enturbiamiento ha aumentado; esto se puede explicar porque los iones Ag de la disociación del cianuro doble precipitan más AgI. Si luego agregamos amoníaco a los dos primeros, las soluciones se aclaran quedando límpidas. Es evidente la solubilidad del AgI en el amoníaco en presencia del complejo CNK.CNAg. reacción que la podemos expresar de acuerdo con la siguiente ecuación:



La fórmula del complejo de la ecuación (b) es deducida de la que se forma al disolver en AgCN en NH³:
 $\text{AgCN} + 2\text{NH}^3 = \text{CN}^- + \text{Ag}(\text{NH}^3)_2$.

En la dosificación de los cianuros alcalinos en medios no amoníacales y en presencia del KI al adicionar el NO³Ag se produce un enturbiamiento amarillo de AgI que desaparece rápidamente por disolución en el exceso de cianuro.

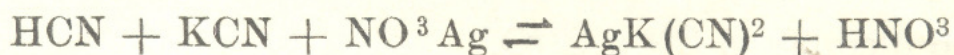


Esta última reacción prosigue hasta que el CN libre esté en cantidad suficiente para disolver el AgI, al final queda sin reaccionar la parte de cianuro que corresponde al equilibrio de la reacción de cual puede explicar los resultados bajos obtenidos por esta técnica. Pero si hacemos las dosificaciones en presencia del amoníaco o agregamos amoníaco en el caso de la reacción 3.^a, entonces, se produce la reacción 1.^a y para provocar un enturbiamiento persistente hay que producir más AgI agregando más NO³Ag según el exceso de amoníaco.

Antes de continuar comentaré un trabajo publicado en los An. de la Soc. Esp. de Quím. y Fis., Enero de 1930, Pág. 63, Lora y Tamayo, al ocuparse de la dosificación del cobre por los cianuros alcalinos, buscaron el pH óptimo para efectuar la cianometría y afirman que coincide con el viraje al ácido de la timolftaleína; por mi parte he comprobado que para la ciano-argentimetría los resultados son muy erróneos como lo prueban las siguientes experiencias: 1.^o Dejando la solución en medio ácido. Se toman 10 c.c. de cianuro alcalino 0,1N, diluimos a 100 c.c., se agrega una

gota de solución de timolftaleína, se neutraliza el exceso de álcali con ácido acético diluído hasta decoloración (para los autores tendríamos el medio en condiciones óptimas, Pág. 72) si dejamos caer solución de NO^3Ag (sin acidificar) hasta obtener un enturbiamiento, vemos que éste se ha formado antes de lo que corresponde. 2.º Si realizamos esa experiencia dejando el medio alcalino, es decir: si después de obtener el viraje de la fenolftaleína alcalinizamos con cuidado hasta viraje al azul neto, y en estas condiciones dejamos caer solución argéntica, vemos que la solución se decolora y se tiene igualmente el viraje adelantado.

Este cambio de reacción tiene una explicación sencilla: Los medios tienen una alcalinidad aparente, el HCN , libre que queda en la neutralización siendo a esa concentración incapaz de marcar acidez a la timolftaleína, el medio resulta aparentemente alcalino, pero al agregar solución argéntica se produce esta reacción:



Es decir: que la acidez potencial del HCN se transforma en acidez actual al producirse la reacción y originar el NO^3H que impide que la reacción sea cuantitativa y puede originar pérdidas. Por lo tanto la modificación de Lora y Tamayo no puede aplicarse a la ciano-argentimetría.

Dosificación por el yodo. — El método por el yodo igualmente clásico en la dosificación de los cianuros alcalinos, es tan antiguo como el anterior y fué propuesto por Fordos y Gelis en 1852. C. r. 35 (1852), Pág. 224. La preocupación inmediata de los analistas que se ocupan de este método fué evitar la acción de los álcalis y carbonatos alcalinos sobre el yodo; para evitar esa causa de error se ha generalizado el empleo del agua carbónica, que transforma en bicarbonato el álcali libre. Algunos agregan un exceso de agua carbónica arbitrario, como sucede en la técnica que transcribe Denigés en su libro ya citado, Pág. 596, Ed. 1920, esa es, casi textualmente la técnica primitiva de Fordos y Gelis. Otros autores como Koninck (2.ª Ed. Franc., Tomo IV, Pág. 192) y Kohn Abrest en su tratado de Química Toxicológica (Tomo 1.º, Pág. 325, Ed. 1924), adicionan agua carbónica hasta viraje al ácido de un indicador; fué operando de acuerdo con esas técnicas que encontró datos divergentes con el método de Denigés y que motivó el presente trabajo.

Veamos otras publicaciones: Mohr en su T. de Anal. Chim., Año 1888, 2.^a Ed. Fran., Pág. 289. — Después de una serie de ensayos concluye condenando el empleo del engrudo de almidón, por dar resultados muy discordantes. Villiers en su P. de Anal. Cuant., Pág. 112, Ed. 1893; dice que el agua carbónica tiene el inconveniente de arrastrar HCN, aconseja agregar directamente un exceso de bicarbonato de potasio que según el autor transforma los álcalis libres en sesquicarbonatos que no actúan sobre el yodo. El HCN libre lo neutraliza con un carbonato y luego agrega un exceso de bicarbonato de potasio.

Rupp. Publicó un trabajo en Arch. der Pharm., 1905, resumido en el Bull. Soc. Chim. de France, Año 1907, Pág. 1209, que dice textualmente: "El CN, puede dosificarse cuantitativamente con el yodo en solución de CO_3NaH ; pero el término de la reacción es difícil, pues el ICN actúa sobre el engrudo, como el yodo solo". El autor propone una técnica por la cual evita la formación del ICN oxidante en medio alcalino el CN a CNO.

Naotsuna Kano, publicó en 1921 en el Journ. Chem. Tomo 32, Pág. 433, un trabajo relacionado con la dosificación del HCN en el agua de laurel cerezo; su modificación consiste en neutralizar las soluciones cianhídricas con borato de sodio tanto para el método de Liebig como para el de Fordos y Gelis, no dando mayores explicaciones.

Naotsuna Kano, publicó en 1921 en el Journ. Chem. Soc. of Japan, un trabajo resumido en Chem. Abstrs., de 1922, T. 14, Pág. 1192. Este autor para asegurar al medio una reacción óptima emplea una solución correctora de ácido bórico y borato alcalino; y como el yoduro de cianógeno actúa sobre el engrudo de almidón, propone el benceno como indicador.

Koninck, citando el trabajo de Mohr, dice textualmente: "No se puede usar el engrudo de almidón como indicador; en efecto éste marca ya más o menos con el ICN, la coloración azul se manifiesta muy irregularmente y los resultados son absolutamente inexactos".

Estudio crítico. — El engrudo de almidón ha sido condenado injustamente, por su sensibilidad, tuvo la virtud de aumentar los defectos de la técnica de los que no han sabido preparar debidamente el medio para la dosificación. Es un hecho conocido que el ICN se descompone en presencia del HI y que basta una débil acidez carbónica para producir yodo libre en una mezcla de IK e ICN; es un me-

dio tan sensible a la acidez, que Kastle y Clark (Bull. Soc. Ch. de France, Año 1905, Pág. 94), lo han utilizado para estudiar comparativamente la hidrólisis de muchas sales metálicas. Los métodos que operan en medio ácido no pueden ser exactos, la reacción en esas condiciones no es cuantitativa, pues es reversible: $\text{HCN} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{ICN}$. En la práctica el viraje se hace impreciso, la locución se colorea gradualmente en amarillo y el viraje aparece adelantado, dependiendo del exceso de agua carbónica y de la alcalinidad primitiva de la solución, pues la formación de una mayor cantidad de bicarbonato haciendo menos dissociable el ácido carbónico reduce la acidez.

En esas condiciones, utilizando el engrudo de almidón el viraje es menos preciso, de ahí que su empleo se haya condenado. He tratado de ver la acción del ICN sobre el IK en presencia del engrudo. Se disuelven 0,20 grs. de KCN en 50 c.c. de agua y se agrega cantidad suficiente de solución de I 0,1 N. Queda un exceso de yodo, se hace desaparecer con un poco de cianuro; luego se extrae el ICN del éter. Se evapora a baja temperatura y se purifica dos veces por sublimación. Se pesa el ICN y se prepara una solución al 1 %. Si a una parte de esa solución reciente se le agrega engrudo de almidón y aún se acidula con ácido sulfúrico diluído, no se observa coloración alguna aún después de 48 horas. La otra parte de la solución se diluye de modo de obtener una solución de ICN (es mucho menor) se divide la solución por partes iguales en cuatro tubos:

N.º 1 — Solución simple de ICN al 2 por mil.

N.º 2 — Se acidula netamente con ácido sulfúrico 1/25.

N.º 3 — Se agrega 1 gota de KI al 10 %.

N.º 4 — Como el N.º 3 pero se agrega agua carbónica.

A cada tubo le agregamos un poco de engrudo de almidón reciente. Los dos primeros tubos permanecen incoloros aún después de 48 horas; los dos últimos se colorean en azul, pero el último, más intensamente. Al agregar KI la presencia de un ácido aún muy débil, origina HI el que actúa sobre el ICN produciendo I libre; $\text{HI} + \text{ICN} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{I}^2$.

Según la concentración y la fuerza del ácido se produce más HI y por lo tanto más yodo libre; en el caso N.º 3 basta la acidez carbónica del agua destilada para provocar la reacción. El bicarbonato de sodio al actuar como sal tope hace retrogradar la disociación del ácido carbónico

y puede amortiguar la reacción; en efecto: si al hacer la experiencia N.º 3 antes de agregar el KI ponemos un exceso de bicarbonato de sodio la reacción es poco intensa y por dilución la solución queda casi incolora; lo mismo pasa con los tubos coloreados 3 y 4 si le agregamos un exceso de bicarbonato y diluimos.

Conclusiones. — Las soluciones recientes y diluidas de ICN no acusan yodo libre con el engrudo; pero en presencia del KI basta la acidez carbónica del agua destilada para descomponerlo. El sistema IK + ICN en medio convenientemente diluido y bicarbonatado es estable; y por lo tanto deben ser esas las condiciones óptimas para la dosificación yodométrica de los cianuros.

Técnica propuesta. — Después de varios ensayos he llegado a combinar la siguiente técnica: en un matraz de unos 500 c.c. se pone la toma de ensayo de cianuro que no debe de exceder de grs. 0,025 en HCN. Se diluye a unos 100 c.c., se agrega una gota de fenolftaleína o timolftaleína y se neutraliza con ácido sulfúrico 1/25 agregándolo sobre las paredes por fracciones de 5 gotas y agitando suavemente para homogenizar, producido el viraje al ácido, agregamos rápidamente unos 5 grs. de bicarbonato de sodio; se diluye con agua destilada a unos 350 c.c., se agrega engrudo de almidón y valoramos con solución de yodo C,1 H. Hacia el final el líquido toma una coloración azul o violácea pálida, pero la adición de una o dos gotas más de solución de yodo hacen virar al azul intenso que caracteriza el final de reacción. Los resultados serán completamente uniformes y los virajes muy nítidos, pues el primer tinte violáceo sirve más bien de advertencia al operador sobre la proximidad del final de reacción. En la técnica he adoptado el ácido sulfúrico diluido como neutralizante, por ser de uso corriente y porque pude comprobar que operando con cuidado en la forma indicada no produce pérdidas; el agua carbónica es excelente pero no siempre se tiene a mano. Además, no debe agregarse en forma de chorros violentos. Villiers y Kohn Abrest afirman que el agua carbónica es capaz de originar pérdidas. Preparando el medio en buenas condiciones el empleo del engrudo de almidón no sólo se puede aceptar como una excepción, sino que se impone en todos los casos por sus resultados excelentes. La apreciación del color amarillo es siempre difícil en medios diluidos, especialmente cuando se trabaja con

luz artificial; además, en el caso particular de emplear la timolftaleína, el operador desprevenido se puede desorientar ante el hecho que el color amarillo al cabo de un rato desaparece y el líquido toma una coloración verdosa o azulada, fenómeno que es debido a una reacción secundaria de la timolftaleína con el yodo libre en medio alcalino. He comprobado que el KI evita esta reacción secundaria que prácticamente no altera los resultados; si la valoración hace en presencia del engrudo no se observan modificaciones. Se puede utilizar bicarbonato de sodio común medicinal; es fácil ensayar si tiene poder absorbente sobre el yodo, poniendo 10 gramos con 350 c.c. de agua y 5 c.c. de KI al 10 %, luego engrudo y una gota de yodo 0,1 N debe producir una coloración azul neta.

Estudio comparativo de los métodos. — Las distintas determinaciones se efectúan sobre una misma solución de cianuro alcalinizada para asegurar una estabilidad perfecta mientras se efectúan las distintas determinaciones. Se utiliza material contrastado y tomo la media de tres operaciones, descontando en todos los casos el exceso de reactivo necesario para provocar el final de reacción. Las soluciones valoradas fueron preparadas por el método directo haciendo una verificación complementaria con otra sustancia tipo; el nitrato de plata con el cloruro de sodio y el yodo con el bicromato de potasio y el hiposulfito de sodio.

Valoraciones hidrovolumétricas. — Argentimetría. — Toma de ensayo hasta grs. 0,15 de HCNé diluído a 100 c.c. Valoraciones en medio alcalino, no más de 2 c.c. de Teja de soda y en presencia de 1 c.c. de KI al 10 %. Valoración en presencia de 1 c.c. de KI y 5 c.c. de amoníaco al 20 %.

Le llamaremos Denigés con 5 c.c. de NH^3 y otra valoración igual pero con 10 c.c. de NH^3 . La técnica de Liebig con moderada alcalinidad no la tuve en cuenta porque los valores coinciden con la de Denigés con 5 c.c. de NH^3 siendo esta técnica, mucho más sencilla y precisa.

Yodometría. — Método de Fordos y Gelis. — Por la técnica indicada más arriba haciendo la neutralización indistintamente con el ácido sulfúrico 1/25 y con agua carbónica ya sea en presencia de la timolftaleína o la fenolftaleína pero usando siempre engrudo de almidón fresco como indicador.

Método gravimétrico. — He seguido casi al pie de la letra la técnica indicada por Koninck en el Tomo IV, Pág. 187. Desde un principio abandoné la dosificación por pe-

sada al estado de AgCN , pues es un precipitado que se deseca con dificultad dando resultados poco concordantes, por lo cual creo que esa técnica debe desaparecer de los libros de análisis y recomendar exclusivamente pesar la plata por calcinación del cianuro. La técnica operatoria es la siguiente: Se deseca rápidamente el cianuro de plata en una estufa a 120° , se separa la mayor parte del precipitado del filtro el cual se incinera aparte, se coloca luego en el crisol de porcelana que ha servido para la operación anterior el resto del precipitado y se calienta moderadamente al principio para descomponer el cianuro y luego fuertemente por espacio de unos 15 minutos. Se pesa, y se repite la operación hasta peso constante.

Resultados. — Transcribiré los de 4 operaciones sobre cianuros rotulados puros para análisis pero visiblemente húmedos. Los tres primeros son de potasio y el cuarto de sodio. Los dos primeros análisis fueron hechos tres años después y con soluciones distintas a los dos últimos que toman parte de la serie de análisis presentados al Congreso de Química de Montevideo de 1930. Entre paréntesis pongo la diferencia entre el porcentaje del método indicado y el gravimétrico, por pesada de la plata, que se ha tomado como base:

	(N.º 1 (KCN))	N.º 2 (KCN)	N.º 3 (KCN)	N.º 4 (NaCa)
Gravimétrico (Ag metálica)	97,7	97,1	95,6	92,3
Argentimétrico (IK solo)	97,3 (-0,4)	96,5 (-0,6)	95,1 (-0,5)	91,7 (-9,6)
Denigés con 5 c.c. de NH_3	97,9 (+0,2)	97 (+0,1)	95,7 (+0,1)	92,3 (0)
Denigés con 10 c.c. de NH_3	98,5 (+0,8)	97,6 (+0,5)	96,2 (+0,6)	92,7 (+0,4)
Fordos y Gelis	97,8 (+0,1)	97 (-0,1)	95,2 (-0,4)	92 (-0,3)

Estos resultados relativos concuerdan con otros análisis efectuados, es decir, que se puede deducir: 1.º Las diferencias entre los métodos considerados están en general dentro de los errores admitidos en el análisis hidrovolumétrico, especialmente si expresamos los resultados en ión CN^- como lógicamente debe ser por tratarse de la dosificación de dicho radical; así las diferencias máximas del análisis N.º 1 entre el gravimétrico y al de Denigés con

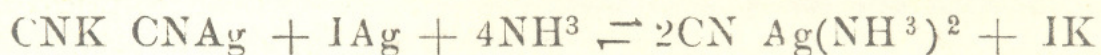
10 c.c. de NH_3 expresando en CN son: 97,7 de KCN equivalen a 39 y 98,5 a 39,4, es decir una diferencia de 0,4 %, prácticamente citada del anterior que figura en el cuadro. 2.º Con todo se puede deducir que el procedimiento de Denigés con 10 c.c. de NH_3 tiende a dar resultados elevados y la valoración con KI sólo da resultados bajos. 3.º El que da mayor coincidencia es el método de Denigés con 5 c.c. de NH_3 .

Conclusiones y resumen

1.º Las críticas al método Liebig son en parte fundadas, la alcalinidad influye notablemente pero efectuando la dosificación en medios moderadamente alcalino los resultados concuerdan con los obtenidos con la modificación de Denigés con 5 c.c. de NH_3 al 20 %.

2.º Contrariamente a lo establecido por Denigés el NH_3 retarda al final de reacción.

3.º Ese hecho se puede explicar por la solubilidad de la AgI en el NH_3 en presencia del cianuro doble según la reacción siguiente:



4.º La modificación de Lora y Tamayo no resulta para la ciano-argentimetría.

5.º La dosificación yodométrica de los cianuros exige como condiciones primordiales que la solución esté convenientemente diluída y operar en medio bicarbonatado.

6.º Contrariamente a lo establecido por muchos autores el engrudo de almidón es un excelente indicador en la determinación yodométrica de los cianuros, operando de acuerdo con la conclusión anterior.

7.º Las soluciones recientes y diluídas de yoduro de cianógeno no actúan sobre el engrudo de almidón ni aún en medio ácido.

8.º La determinación gravimétrica del cianuro por pesada del cianuro de plata es mala, debe recomendarse siempre pesar la plata por calcinación del cianuro.

9.º Tomando como base ese método gravimétrico la dosificación argentimétrica con yoduro de potasio sólo tiende a dar resultados ligeramente bajos; el método de Denigés con 10 c.c. de amoníaco al 20 % tiende a dar resultados ligeramente altos; y el procedimiento yodométrico una ligera

tendencia al resultado bajo. Pero esos errores relativos se pueden considerar dentro de la tolerancia para los análisis hidrovolumétricos.

10. Considero que la modificación de Denigés pero operando solamente con 5 c.c. de amoníaco al 20 % por ensayo y volumen de 100 c.c., es el método hidrovolumétrico de preferencia por su concordancia con el método gravimétrico y el yodométrico, por la sencillez de su aplicación y la nitidez del viraje que indica el final de reacción.