

SECCION CIENTIFICA

Se publicará un resumen de todos los trabajos científicos originales, relacionados con las disciplinas científicas enseñadas en la Facultad de Química y Farmacia de Montevideo. Como condición única e indispensable se ruega el envío de dos ejemplares a la Dirección de la Revista. Se publicará, asimismo, una reseña de todas las obras de las cuales se envíen dos unidades a la Biblioteca de la Asociación.

Estudios sobre los métodos de dosificación del ácido cianhídrico

Tesis para el Doctorado en Química presentada por

JUAN F. SAREDO

Químico Farmacéutico.—Profesor Agregado de Análisis Químico Aplicado en la Facultad de Química y Farmacia de Montevideo

Introducción

Haciendo determinaciones comparativas del ácido cianhídrico por los métodos de Liebig, Denigés y Ferdes y Gelis, me encontré con divergencias y dificultades motivadas por no precisar bien los autores las condiciones en que deben realizarse las dosificaciones. Inicié entonces el presente trabajo con un estudio crítico de los métodos clásicos de dosificación de los cianuros alcalinos, que juntamente con otro trabajo sobre "Microdeterminación del ácido cianhídrico" presenté al Congreso de Química de Montevideo de 1930. Con esa base y ampliando esos trabajos inicié la presente tesis, que motivó dos nuevos estudios que son: "Dosificación de los cianuros por transformación al estado de sulfocianuros" y como aplicación del método colorimétrico la "Determinación del ácido cianhídrico en las semillas de lino nacionales". Así que la presente tesis queda dividida en cuatro partes: I, "Estudio sobre los métodos clásicos de dosificación de los cianuros alcalinos". II, "Dosificación colorimétrica del ácido cianhídrico", con un complemento sobre "Reconocimiento del ácido cianhídrico por la reacción del sulfocianuro férrico". III,

"Dosificación de los cianuros por transformación al estado de sulfocianuros". IV, "Dosificación del ácido cianhídrico en las semillas de lino nacionales".

I. Parte

"ESTUDIO SOBRE LOS METODOS CLASICOS DE DOSIFICACION DE LOS CIANUROS ALCALINOS"

Dosificación hidrovolumétrica por la plata. — Fue 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 el AgCN ; este método mereció críticas severas, y Villiers, entre otros, en su libro "Précis de Chimie Analytique" 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. Franc. 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 del KI como indicador. Denigés publicó su trabajo primeramente, en el Jour. de Pharm. et Chim. y luego más ampliado en 1895 en los Ann. de Chim. 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 grueso 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 ó 4 gotas de lejía de jaboneros) la marcha de la dosificación es más fácil, pues sólo al final el precipitado se disuelve con

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, págs. 381 al 428, afirma que el amoníaco no 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

lentitud y el viraje es bastante nítido. Las cantidades de AgNO^3 empleadas en la dosificación en medio neutro y débil alcalino son prácticamente iguales; pero si se aumenta la alcalinidad la cantidad 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 constante; en la práctica tenemos generalmente el cianuro en solución alcalina, se neutraliza con ácido sulfúrico diluido 1 en 25 en presencia de la fenolftaleína o la timolftaleína, una

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 argéptica normal décima hasta enturbiamiento persistente. Las cantidades de NO^3Ag respectivamente gastadas para cada caso son: 3,85-7,10-11,50-15,40, 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 se-

mejantes; 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	Diferencia	25 c.c.	Dif.	50 c.c.	Dif.
5	4,03		10,05		19,80	
10	41,	1,7 %	9,95	0,5 %	19,90	0,5 %
30	4,4	7,5 %	10,50	4,5 %	20,50	3 %

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:

sólo los yoduros pueden servir teóricamente como reactivos indicadores en la saturación cianoargentimétrica, 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 disminuidos. Revisando ese punto ha 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

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 indep. 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

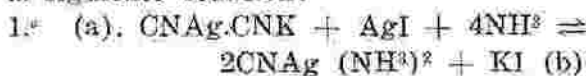
yoduro de plata en el amoníaco, es necesario explicar porqué el precipitado que se forma al hacer la determinación cianoargentimétrica en presencia del KI resulta fácilmente soluble cuando se agrega un exceso de amoníaco. A Denigés no se le presentó ese problema.

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 Merk 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 disuelve 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 3 matraces iguales a

N.º 1.	1 gota de NO ³ Ag 0,1 IN	} 2.ª Parte. Se agrega a cada uno 25 c.c. de solución de cianuro doble.
N.º 2. 1 c.c. lejía de soda + 1 " "	" " " "	
N.º 3. 5 c.c. NH ³ al 20 % + 1 " "	" " " "	

los que se ponen 75 c.c. de agua destilada y 1 c.c. de KI al 10 %. Luego:

1.ª parte. Los tres matraces quedan turbios pero los dos últimos más intensamente, aunque se agregara más amoníaco 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 ONK.CNAg, reacción que la podemos expresar de acuerdo con la siguiente ecuación:

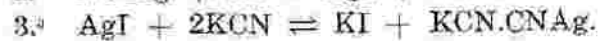


La fórmula del complejo de la ecuación (b) es deducida de la que se forma al disolver el AgCN en NH³:



En la dosificación de los cianuros alcalinos en medios no amoniacales 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, lo 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.ª Dejando la solución en medio ácido. Se toman 10 c.c. de cianuro alcalino 0,1N, diluimos a 100 c.c., se agrega 1 gota de solución de timolftaleína, se neutraliza el exceso de álcali con ácido acético diluido hasta decoloración (para los autores tendríamos el medio en condiciones óptimas, pág. 72) si dejamos caer solución de NO³Ag (sin acidificar) hasta obtener un enturbiamiento, vemos que éste se ha formado antes de lo que corresponde. 2.ª Si realizamos esa experiencia dejando el medio alcalino, es decir: si después de obtener el viraje de la fenolft-

(1) Al primero hay que agregarle hasta 2 gotas de NO³Ag para obtener un enturbiamiento aparente.

taleína 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 timofaleína, el medio resulta aparentemente alcalino, pero al agregar solución argéntica se produce esta reacción: $\text{HCN} + \text{KCN} + \text{NO}^3\text{Ag} = \text{AgK}(\text{CN})_2 + \text{HNO}^3$. Es decir, que la acidez potencial del HCN se transforma en acidez actual al producirse la reacción y originar el HNO^3 que impide que la reacción sea cuantitativa y puede originar pérdidas. Por lo tanto, la modificación de Lora y Tomayo 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 Fodos 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 Fodos 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 encontré 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, 3.ª ed.

Franc., pág. 289. Después de una serie de ensayos concluye condenando el empleo del engrudo de almidón, por dar resultados muy discordantes. Vielliers, 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 oxidando en medio alcalino el CN a CNO.

Guerin, publica en 1905 en el Journ. de Pharm. et Chim., tomo 22, 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 Fodos 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, este 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 y ICN; es un medio tan sensible a la acidez, que Kastle y Clark (Bull. Soc. 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 estas condiciones no es cuantitativa, pues es reversible: $\text{HCN} + \text{I}^2 \rightleftharpoons \text{IH} + \text{ICN}$. En la práctica el viraje se hace impreciso, la solución 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 disociable 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 disuelve 0,20 grs. de KCN en 50 c.c. de agua y se agrega cantidad suficiente de solución de I O, 1 N. Si queda un exceso de yodo se hace desaparecer con un poco de cianuro; luego se extrae el ICN por 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 diluido 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 al 2 por mil (en las con-

diciones de dosificación que se indicarán la concentración del 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 número 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 0,1 N. 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 son 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 acción secundaria que prácticamente no altera los resultados; si la valoración se hace en presencia del engrudo, no se observan modificaciones. Se puede utilizar el 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 HCN; diluido a 100 c.c. Valoraciones en medio alcalino, no más de 2 c.c. de lejía 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 el Denigés con 5 c.c. de NH_3 , siendo esta técnica mucho más sencilla y precisa.

Yodometría. — **Método de Fordos y Gellis.** — Por la técnica indicada más arriba, haciendo la neutralización indistintamente con ácido sulfúrico 1/25 y con agua carbónica ya sea en presencia de la timolftaleína o la fenolftaleína, pero usando siem-

pre engrudo de almidón fresco como indicador.

Método gravimétrico. — He seguido casi al pie de la letra la técnica indicada por Koninek en el tomo IV, pág. 187. Desde un principio abandoné la dosificación por pesada 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 puro 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 forman 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 (NaCl)
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 (—0.6)
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)	97.6 (+0.5)	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 el 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 mitad 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. El que da mayor coincidencia, es el método de Denigés con 5 c.c. de NH_3 .

Conclusiones de la 1.ª Parte

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 el 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: $\text{CNK.CNAg} + \text{IAg} + 4\text{NH}_3 = 2\text{CN Ag}(\text{NH}_3)_2 + \text{IK}$.

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 diluida y operar en medio bicarbonatado.

6.º Contrariamente a lo establecido por mucho 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 diluidas 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 este 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.º 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, por la sencillez de su aplicación y la nitidez del viraje que indica el final de reacción.

2.ª Parte

DOSIFICACION COLORIMETRICA DEL ACIDO CIANHIDRICO

Introducción. — La Química Legal, la Química vegetal y hasta cierto grado la higiene industrial, exigen la investigación y dosificación segura de pequeñas cantidades de ácido cianhídrico; me ha llamado la atención que obras clásicas y co-

rrrientes de Química Analítica y Toxicología poco o nada dicen al respecto, teniendo en cuenta que existen variados antecedentes sobre su aplicación. Koninck, en su *Chimie Analytique*, pág. 192, T. IV, 2.ª Ed. Franc., cita a Francis y Connell, *J. Am. Chim. Soc.* Año 1913, es un método basado en la transformación del cianuro en sulfocianuro. Además podemos agregar: *Kolthoff Zeit., Anal. Ch.* Año 1918, pág. 1 a 16, estudia los dos procedimientos; *Smith J. Am. Chem. Soc.* (Año 1929, pág. 1171), es un método que utiliza la reacción del ácido pícrico en medio alcalino, la misma reacción picrosódica se utiliza corrientemente en escalas empíricas en la apreciación rápida de la riqueza en HCN del sudan gras; *Gales y Pensa, In. Eng. Chem.*, año 1933, pág. 80, efectúan la hidrólisis del HCN, separado por destilación, en el autoclave con ácido clorhídrico y luego dosifican con el reactivo de Nessler el amoníaco formado. Además el método yodométrico por su sensibilidad ha sido utilizado para la determinación microquímica. La falta de las revistas correspondientes me ha privado de conocer en sus detalles los trabajos originales de Francis y Kolthoff, pudiendo sólo conocerlos a través de resúmenes publicados respectivamente en el *Bull. de la Soc. Oh. de France* en el año 1911, pág. 684, y año 1918, pág. 226. Existen diferencias en las técnicas que yo expongo en el presente trabajo, donde estudio los métodos de dosificación basados en las reacciones fundamentales y clásicas del HCN; las reacciones por transformación en ferrocianuro y en sulfocianuro; poniéndome en las condiciones simples del que realiza estas reacciones desde el punto de vista cualitativo, pero con los cuidados necesarios para obtener el máximo de sensibilidad; cuidando detalles he obtenido resultados muy precisos, por lo que me ha parecido útil adjuntar el presente trabajo, sobre cuya verdadera originalidad por falta de bibliografía no puedo opinar.

Dosificación colorimétrica por transformación al estado de ferrocianuro. — De las múltiples técnicas, la propuesta por Chelle, por su sensibilidad y los resultados constantes, es la que he elegido. Los límites de la escala pueden ser de los más variables, dependiendo de la dilución final; operando sobre una toma de ensayo de 5 c.c. de solución cianurada he obtenido escalas muy interesantes compuestas de doce tubos, desde un testigo sin HCN hasta un tubo con mlgr. 0,50; los valores inferiores a miligramos 0,04 dan reacciones dudosas, y las reacciones superiores a milgrs. 0,50, por su intensidad, exigen el empleo de mayores diluciones. Se eligen 24 tubos bien calibrados y de un diámetro interior de unos 15 mm. Se prepara una solución de cianuro alcalinizada con el 5 % de lejía de soda y valor en HCN mlgrs. 0,1; por otra parte para compensar la alcalinidad se diluyen con agua alcalinizada en la misma proporción:

Sol. de cianuro	0	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,6	2	2,5	3	4	5
Agua alcalina	5	4,6	4,4	4,2	4	3,8	3,4	3	2,5	2	1	0
Mlgrs. de HCN	0	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12	0,16	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5

Se agrega una gota de fenolftaleína y luego por gotas se agrega ácido sulfúrico 1/25 hasta viraje, se repone la alcalinidad con una solución de CO_3Na^2 al 10 % y luego se agrega 3 gotas de solución de sulfato ferroso al 2 % ligeramente ácida, y de reciente preparación, como la alcalinidad desaparece se repone con la solución de carbonato, se agita y se deja en reposo 3 minutos, luego se acidifica agregando 3 gotas de HCl. Las soluciones se diluyen con agua destilada a un volumen de 7 c.c. como por efecto de la neutralización de las soluciones alcalinas, la toma de ensayo se diluye, conviene establecer un margen más amplio, de ahí que fijo el volumen de 7 c.c. La diferencia de esa escala son suficientemente nítidas si se observan con un comparador del tipo de Walpole. La escala se prepara por partida doble y por lo general operando con un poco de cuidado las reacciones coinciden bastante

bien y las escalas son semejantes. Los doce tubos de la escala elegida se cierran a la lámpara y los restantes sirven para efectuar las reacciones. Hay que advertir que el máximo de intensidad sólo se alcanza después de varias horas, debido a que las coloraciones en un principio tienden al color verdoso; además, al hacer la observación es necesario, por agitación, reponer los precipitados en suspensión; la gran ventaja de esta reacción es que la escala se puede considerar de conservación indefinida, pues he verificado escalas hasta de dos años de antigüedad y no he observado diferencias; pero tiene el inconveniente de ser poco rica en matices.

Dosificación colorimétrica por transformación al estado de sulfocianuro. — La técnica a través de los distintos autores varía en algunos detalles; después de algunos ensayos he adoptado la siguiente: En un tubo de ensayo se coloca la toma,

que puede variar de 3 a 10 c.c., según la riqueza en HCN; se agregan dos o tres gotas de un buen polisulfuro de amonio (se puede preparar rápidamente haciendo pasar una corriente intensa de H^2S sobre 10 c.c. de NH^3 concentrado donde se ha puesto en suspensión 3 gramos de azufre, se hace pasar H^2S hasta disolución total del azufre). Se hierva rápidamente unos segundos (el líquido debe conservar un color amarillo neto) luego se neutraliza con HCl puro adicionado por gotas, después que vira al blanco se agrega un exceso de 2 gotas más. Se hierva rápidamente para eliminar el H^2S y otros productos volátiles que según el origen del destilado pueden luego entorpecer la reacción; estas ebulliciones rápidas las repito dos veces a intervalos de 15 minutos para asegurar la eliminación anterior y al mismo tiempo para conglomerar el azufre. A las 24 horas, las soluciones quedan límpidas

y están prontas para la determinación colorimétrica.

Factores capaces de influir sobre la coloración del sulfocianuro férrico. — En mis ensayos previos pude comprobar que con sólo llenar las condiciones de dilución y concentración férrica las intensidades de coloraciones no eran constantes y que los factores principales que la modificaban eran: Concentración en ión férrico, el anión sulfato ya sea como sal férrica y neutralizante, el ácido clorhídrico libre y la presencia de cloruros. Veamos un cuadro de experiencias: Se dispone de una serie de tubos bien calibrados y de unos 15 mm. de diámetro. Se preparan: una solución de cloruro férrico al 5 % y una solución de sulfato férrico de igual concentración en ión férrico; una solución de cloruro de sodio de 64 grs. por litro y otra de cloruro de amonio de igual concentración en ión cloro (58,8 por litro). Las coloraciones se comparan en una caja tipo Walpole.

Cuadro General. - 1.ª Serie de experiencias. — Ponemos en cada tubo 5 c.c. de solución de sulfocianuro $\sqrt{\text{HCN}}$ mgr. 0,01. Luego de agregar las soluciones que se indican en el cuadro se llevan con agua a un volumen de 10 c.c. El ácido clorhídrico utilizado es de densidad 1,19.

Tubos	Modificadores	Solución férrica
1	ninguno	2 c.c. de FeCl^3 al 5 %
2	III gotas A. clorhíd.	ídem.
3	2 c.c. solución NH^4Cl	ídem.
4	2 c.c. solución NaCl	ídem.
5	III gotas de HCl + 2 c.c. de NaCl	ídem.
6	ninguno	0,5 c.c. de FeCl^3 al 5 %
7	ninguno	2 c.c. soluc. sulf. férrico

Observaciones. — El N.º 1 es el más intenso; el 3 y 4 son parejos; el N.º 7, a pesar de tener 4 veces más hierro que el 6, es menos intenso. Si con 0,5 de FeCl^3 se hacen el conjunto de experien-

cias del 1 al 7, se ve que: la acción perturbadora del HCl y los cloruros es más sensible. Además, la adición de HCl o cloruros intensifican la coloración del N.º 7 pero con más intensidad el HCl .

2.ª Serie de experiencias. — Se procede en la misma forma que en la anterior, pero utilizando 5 c.c. de solución de sulfocianuro $\sqrt{\text{HCN}} = \text{mgr. } 0,05$. El volumen final será de 20 c.c. Caben las mismas observaciones; sólo que el HCl influye favorablemente y el tubo N.º 2 de esta serie es algo más intenso que el uno, y el tubo 5 es sólo ligeramente inferior al 1.

Experiencia complementaria: Se sulfuran una misma cantidad de cianuro en dos ensayos; uno se neutraliza y acidifica con HCl y el otro con H^2SO^4 al 1/5; se diluyen al final a volúmenes iguales y se les agregan 2 c.c. de FeCl^3 al 5 %; el neutralizado con HCl produce coloraciones más intensas.

Conclusiones. — La concentración de la sal férrica influye intensificando la coloración; además es capaz de atenuar la acción del HCl y los cloruros; el ión sulfato como neutralizante y como sal férrica produce coloraciones menos intensas, que el HCl es capaz de intensificar. La acción del HCl depende de la concentración en ión SCN ; cuando está muy diluido la acción es atenuante y cuando está más concentrado intensifica las coloraciones atenuando en este caso la acción nociva de los cloruros. Los cloruros de sodio y amonio actúan en igualdad de concentración de ión Cl en forma semejante, atenuando la coloración en los límites estudiados.

Técnica colorimétrica. — El único factor que puede escapar al control del operador es la cantidad de cloruros que se pueden formar según la alcalinidad de la solución cianurada y del polisulfuro, pues

los otros factores se evitan utilizando el HCl como neutralizante y una misma cantidad de cloruro férrico; la influencia de los cloruros es relativa y pequeñas variaciones pasan inadvertidas, de modo que no exige más que una dosificación aproximada; basta efectuar una apreciación en la forma sencilla que se indicará. Si al agregar el HCl, contamos el número de gotas necesarias para producir la coloración blanca índice de la descomposición total del polisulfuro en exceso, y sabemos la riqueza en Cl de cada gota, bastará agregar luego en el tubo comparador una cantidad de solución de cloruro de sodio equivalente. Para estas operaciones basta reservar una pipeta y un litro de HCl; se determina en un granatario común el número de gotas que corresponde a 1 gramo del ácido; en mis experiencias una pipeta de 10 c.c. me dió 18 gotas para un gramo de HCl al 37%. Una gota equivale a $0.37/18$, alrededor de 0,02 de HCl; su equivalente en NaCl resulta de gramos 0,032. Basta preparar una solución de NaCl de grs. 32 en 500 c.c. 1 c.c. de esta solución corresponde a 2 gotas del HCl medidos con la pipeta en uso.

Tuve que rechazar el procedimiento de las escalas porque las coloraciones eran sensibles a la luz solar y aún conservadas a la oscuridad, al cabo de 2 ó 3 meses se notaban diferencias. Adopté entonces la técnica de valoración colorimétrica; se eligen tubos bien calibrados de unos 15 mm. de diámetro y de buena capacidad (en mi caso eran de 23 c.c.). Como solución tipo empleo una solución de sulfocianuro de amonio $\sqrt{\text{HCN mgr. } 0,05}$. Para mayor claridad veamos un ejemplo práctico: como medida de seguridad y control hago dos sulfuraciones, en la neutralización se emplearon tres gotas de HCl. Como en la

práctica, generalmente por el dato colorimétrico de la reacción del ferrocianuro o si no por haber efectuado alguna determinación hidrovolumétrica, se conoce aproximadamente la concentración en HCN, se prepara los tubos de comparación con solución de sulfocianuro dentro de los límites de la reacción. En nuestro caso por la reacción del ferrocianuro deducía una riqueza de mlgrs. 0,40 de HCN para la toma de ensayo. En tres tubos calibrados coloco 7,8 y 9 c.c. de solución de sulfocianuro que corresponde a mlgrs. 35,40 y 45 de HCN; además 1,5 c.c. de solución correctora de cloruro y 2 gotas de HCl. Se pasan las soluciones sulfuradas a los tubos calibrados, se llevan todos a un mismo nivel con agua destilada y se les agrega 2 c.c. de FeCl^3 al 5%. Se agitan y se dejan en reposo para que se decante el azufre, siendo innecesario la filtración; luego se compara. Supongamos que la coloración de los tubos que contienen la solución a dosificar son más intensa; le agregaríamos 3 c.c. de agua y a los tubos de comparación 3 c.c. de la solución de sulfocianuro (la nueva escala será de mlgrs. 0,50 - 0,55 y 0,60 de HCN) se agitan nuevamente y comparan. Si se produjera el caso contrario basta agregar 3 c.c. de solución de sulfocianuro a la solución problema y 3 c.c. de agua a los tubos de comparación; es decir, que: manteniendo constante la concentración de los reactivos, la coloración sólo varía en función de la concentración del SCN. La cantidad máxima que se puede apreciar en estos tubos es de unos 70 a 80 mlgrs. con diferencias de mlgrs. 0,05 de HCN. Salvando el factor de apreciación individual y utilizando un comparador tipo Walpole se pueden establecer como guía el siguiente cuadro colorimétrico:

Cantidad de HCN	Volumen conveniente	Diferenc. en mgrs. HCN
Hasta mgrs. 0,10	10 c.c.	0,01 y 0,02
" " 0,20	15 c.c.	0,02
" " 0,30	20 c.c.	0,02
" " 0,50	15 c.c.	0,05
" " 0,80	20 a 25 c.c.	0,05

los otros factores se evitan utilizando el HCl como neutralizante y una misma cantidad de cloruro férrico; la influencia de los cloruros es relativa y pequeñas variaciones pasan inadvertidas, de modo que no exige más que una dosificación aproximada; basta efectuar una apreciación en la forma sencilla que se indicará. Si al agregar el HCl, contamos el número de gotas necesarias para producir la coloración blanca índice de la descomposición total del polisulfuro en exceso, y sabemos la riqueza en Cl de cada gota, bastará agregar luego en el tubo comparador una cantidad de solución de cloruro de sodio equivalente. Para estas operaciones basta reservar una pipeta y un litro de HCl; se determina en un granatarío común el número de gotas que corresponde a 1 gramo del ácido; en mis experiencias una pipeta de 10 c.c. me dió 18 gotas para un gramo de HCl al 37%. Una gota equivale a $0.37/18$, alrededor de 0,02 de HCl; su equivalente en NaCl resulta de gramos 0,032. Basta preparar una solución de NaCl de grs. 32 en 500 c.c. 1 c.c. de esta solución corresponde a 2 gotas del HCl medidos con la pipeta en uso.

Tuve que rechazar el procedimiento de las escalas porque las coloraciones eran sensibles a la luz solar y aún conservadas a la oscuridad, al cabo de 2 ó 3 meses se notaban diferencias. Adopté entonces la técnica de valoración colorimétrica; se eligen tubos bien calibrados de unos 15 mm. de diámetro y de buena capacidad (en mi caso eran de 23 c.c.). Como solución tipo empleo una solución de sulfocianuro de amonio $\sqrt{\text{HCN mgr. } 0,05}$. Para mayor claridad veamos un ejemplo práctico: como medida de seguridad y control hago dos sulfuraciones, en la neutralización se emplearon tres gotas de HCl. Como en la

práctica, generalmente por el dato colorimétrico de la reacción del ferrocianuro o si no por haber efectuado alguna determinación hidrovolumétrica, se conoce aproximadamente la concentración en HCN, se prepara los tubos de comparación con solución de sulfocianuro dentro de los límites de la reacción. En nuestro caso por la reacción del ferrocianuro deducía una riqueza de milgrs. 0,40 de HCN para la toma de ensayo. En tres tubos calibrados coloco 7,8 y 9 c.c. de solución de sulfocianuro que corresponde a mlgrs. 35,40 y 45 de HCN; además 1,5 c.c. de solución correctora de cloruro y 2 gotas de HCl. Se pasan las soluciones sulfuradas a los tubos calibrados, se llevan todos a un mismo nivel con agua destilada y se les agrega 2 c.c. de FeCl_3 al 5%. Se agitan y se dejan en reposo para que se decante el azufre, siendo innecesario la filtración; luego se compara. Supongamos que la coloración de los tubos que contienen la solución a dosificar son más intensa; le agregaríamos 3 c.c. de agua y a los tubos de comparación 3 c.c. de la solución de sulfocianuro (la nueva escala será de milgrs. 0,50 - 0,55 y 0,60 de HCN) se agitan nuevamente y comparan. Si se produjera el caso contrario basta agregar 3 c.c. de solución de sulfocianuro a la solución problema y 3 c.c. de agua a los tubos de comparación; es decir, que: manteniendo constante la concentración de los reactivos, la coloración sólo varía en función de la concentración del SCN. La cantidad máxima que se puede apreciar en estos tubos es de unos 70 a 80 mlgrs. con diferencias de mlgrs. 0,05 de HCN. Salvando el factor de apreciación individual y utilizando un comparador tipo Walpole se pueden establecer como guía el siguiente cuadro colorimétrico:

Cantidad de HCN	Volumen conveniente	Diferenc. en mgs. HCN
Hasta mgrs. 0,10	10 c.c.	0,01 y 0,02
" " 0,20	15 c.c.	0,02
" " 0,30	20 c.c.	0,02
" " 0,50	15 c.c.	0,05
" " 0,80	20 a 25 c.c.	0,05

Como por comparación es posible apreciar tintes medios, los errores se reducen a la mitad de las diferencias indicadas. Para cantidades mayores el procedimiento más sencillo es el siguiente: se diluye la solución coloreada a 100 c.c. y según la intensidad se opera sobre 5 ó 10 c.c.; la solución correctora para los tubos comparadores se preparan diluyendo a 100 c.c. la cantidad correspondiente de cloruro, más 2 gotas de ácido clorhídrico y 2 c.c. de solución férrica; se toma la misma proporción que en el caso de la solución problema, procediendo luego como más arriba indiqué.

Resultados obtenidos con la aplicación de la técnica indicada. — La solución de cianuro ha sido valorada por el método de Denigés y luego diluida. Los resultados exprésanse en mgrs. de HCN por cada toma de ensayo:

1.º Con solución de KCN $\sqrt{\text{HCN}} = \text{mgrs. } 0,221$			2.º Sol. KCN $\sqrt{\text{HCN}} = \text{mgrs. } 1,1$		
Volumen	Teórico	Encontrado	Volumen	Teórico	Encontrado
1	0,221	0,23	2	2,2	2,1
2	0,442	0,45	3	3,3	3,3
3	0,6663	0,66	4	4,4	4,3
4	0,884	0,88	5	5,5	5,3
5	1,105	1,1	6	6,6	6,5

Podría citar otros ejemplos que concuerdan con el anterior. En la clase de toxicología del curso de 1934 se hizo un ensayo, colectivo con una solución preparada por un estudiante y cuya riqueza él sólo conocía. La cantidad teórica era de mgrs. 25,7 para un volumen de 250 c.c. Operando sobre 5 c.c. en la sulfuración los datos fueron de mgrs. 25 para la mayoría y para otros de mgrs. 26. Esto da una idea de la precisión que permite alcanzar la técnica indicada.

Conclusiones. — 1.º La reacción del ferrrocianuro se presta para la colorimetría si se tiene cuidado de utilizar la misma técnica (recomiendo la de Chelle). 2.º Las

escalas son de conservación prácticamente indefinida, pero tienen el defecto de ser poco ricas en matices. 3.º La reacción del sulfocianuro se presta admirablemente para la determinación colorimétrica, pero la comparación se debe efectuar a concentración constante no sólo en ión férrico, sino en ión cloro y en ácido clorhídrico. 4.º La técnica sencilla expuesta en este trabajo da resultados de mucha precisión.

Contribución al reconocimiento del ácido cianhídrico por la reacción del sulfocianuro férrico. — Como lo he notado en la exposición precedente, la luz obra sobre la coloración obtenida en la reacción del sulfocianuro con la sal férrica; me pareció interesante estudiarla como verificación de la reacción, pues el dato de la solubilidad en el éter del sulfocianuro férrico que traen muchas obras, fracasa cuando se trata de soluciones diluidas de

sulfocianuro con exceso de sal férrica, como lo hace notar el Dr. Pedro Peluffo, Rev. A. Química y Farm., 1932, pág. 95. Pude verificar que si se exponen a la luz solar soluciones de sulfocianuro diluidas y con exceso de sal férrica éstas se decoloran en un tiempo variable con la intensidad lumínica y al mismo tiempo el compuesto se descompone originando ión sulfato (precipita con el bario en medio ácido) y HCN (colorea el papel de Schoehein). Desgraciadamente la producción de sulfato, en la práctica de la investigación de los cianuros no tiene valor; pues, la sulfuración deja residuos sulfurados que son oxidados originando sulfato.

Veamos un cuadro de experiencias: Se utiliza una solución de SCN NH_3 y otra de $\text{KCN} \sqrt{\text{HCN}} = \text{mgr. } 0,05$. A los tubos donde se efectúa sulfuración, como compensación se agrega 1 c.c. de solución correctora de cloruro y 2 gotas de HCl. La reacción se hace por pares, el que lleva un guión se conservará en la oscuridad como testigo. Exceptuando el 3 y 3' se les agregará a todos, como reactivo, 2 c.c. de solución de FeCl_3 al 5 %. Todo se diluye a un volumen final de 10 c.c. en tubos calibrados.

Tubos	Soluciones y manipulaciones
1-1'	1 c.c. de SCN. Solución correctora y ácido.
2-2'	2 c.c. de SCN. Solución correctora y ácido.
3-3'	Como el 1, pero con 0,5 de cloruro férrico.
4-4'	1 c.c. de SCN. Se sulfura.
5-5'	Testigo. Solución correctora y ácido.
6-6'	Testigo de sulfuración. Se sulfura agua alcalina.
7-7'	0,4 de solución de cianuro. Se sulfura.
8-8'	1 c.c. de solución de cianuro. Se sulfura.
9-9'	2 c.c. de solución de cianuro. Se sulfura.

Los tubos sin guión se exponen a la luz solar tapados ligeramente con un tapón de corcho.

Observaciones. — 1.º Las coloraciones se debilitan y tienden al amarillo. El fenómeno comienza en la superficie. 2.º Los tubos correspondientes a una sulfuración en igualdad de concentración en SCN^+ y Fe^{+++} , resisten más la luz solar; parece que los residuos sulfurados oxidándose amortiguan la acción sobre el complejo coloreado. 3.º La resistencia a la decoloración aumenta con la concentración en SCN^+ y Fe^{+++} . 4.º Si después de varios minutos (estando los líquidos muy decolo-

rados) observamos el tubo 6 (que no contiene HCN) vemos que está muy turbio; en tanto que el tubo N.º 7 (contiene mgrs. 0,02 de HCN) sólo está ligeramente turbio; los demás están relativamente limpios. 5.º Si a los tubos 1 y 2 le agregamos solución de cloruro de bario, se produce un enturbiamiento (el 1' y el 2' no precipitan). 6.º Si el N.º 6 se filtra cuidadosamente y le agregamos solución de cloruro de bario se produce un enturbiamiento (el N.º 6' que quedó como testigo, no se enturbia por el calor ni precipita por el bario). De modo que los residuos de la sulfuración al oxidarse dan sulfato que enmáscara el sulfato proveniente de la oxidación del complejo. 7.º Si se calientan los tubos decolorados al sol y exponemos un papel de Schoebein, éste se colorea rápida e intensamente en azul; la experiencia es más convincente si se realiza simultáneamente con el tubo que se ha conservado en la oscuridad; el papel de Schoebein se puede renovar como "verificación" dos o tres veces.

Conclusiones. — Como verificación de la reacción del sulfocianuro férrico se puede ensayar la acción de la luz solar sobre el complejo coloreado, que se caracteriza principalmente por una decoloración y producción de HCN (reconocible con el papel de Schoebein).

Si se hacen reacciones testigos (sin HCN), el grado de enturbiamiento puede ser otro elemento de juicio. Para hacer las experiencias en forma convincente, conviene dividir la solución en dos partes: una se expone a la acción solar, y la otra se conserva a la oscuridad.

III. Parte

DOSIFICACION DE LOS CIANUROS POR TRANSFORMACION AL ESTADO DE SULFOCIANUROS

Antecedentes. — En un trabajo presentado al Congreso de Química realizado en Montevideo en 1930 "Sobre los métodos colorimétricos de dosificación de cianu-

ros", había comprobado que era posible transformar cuantitativamente el cianuro en sulfocianuro.

Pensé estudiar la determinación hidrovolumétrica de los cianuros previa transformación en sulfocianuros determinando este último, con el nitrato de plata en presencia de una sal férrica como indicador.

No pude encontrar mayores antecedentes: Koninck, tomo IV, pág. 190, dice textualmente: "Por el nitrato de plata después de transformarlo en sulfocianato. El material cianurado se somete a la destilación después de agregar un ácido fijo, por ej.: ácido tartárico o bisulfato de potasio. El destilado se recoge en una solución de polisulfuro sódico, se trata el producto por óxido de plomo, se saca por filtración el sulfuro de plomo precipitado y finalmente se dosifica el sulfocianato por el nitrato de plata. Procedimiento a revisar". Cita (2) W. Maisel. *Forschungsber über Lebesn*, etc. 2 (1895) 2.99. Me ha sido imposible conseguir esa memoria original. Koninck, indica que debe revisarse el procedimiento. Dado los resultados excelentes obtenidos en la determinación colorimétrica de los cianuros por sulfuración, me pareció razonable aplicar una técnica semejante.

Las primeras experiencias fueron relativamente satisfactorias. Ponía en un matraz de Erlenmeyer de 250 c.c. la solución cianurada, agregaba un exceso de polisulfuro de amoníaco y hacía hervir; el líquido debía quedar amarillo como índice de la presencia de un exceso de polisulfuro, luego con ácido sulfúrico al 1/5 neutralizaba, y agregaba un exceso para descomponer bien el polisulfuro, hacía hervir ligeramente y agitaba bien para facilitar la conglomeración del azufre y eliminación del H^2S ; al cabo de un rato ya no sentía olor a ese compuesto, pero sí un olor ligeramente picante de SO^2 . Dejaba enfriar y llevaba a un volumen de 200 c.c., hacía filtración parcial y operaba sobre 100 c.c. de filtrado, al cual agregaba 1 c.c. de alumbre férrico al 20 % y 12 gotas de HNO^3 .

Al valorar con nitrato de plata, observaba que los virajes no eran tan precisos como cuando se determinan soluciones de sulfocianuro puro; los precipitados eran ligeramente oscuros y las cantidades de solución argéntica eran variables y por encima de la cantidad teórica. Repitiendo los ensayos pude observar que no era indiferente el exceso de ácido que se deja después de haber neutralizado el polisulfuro y también, que si queda en contacto la sal férrica un tiempo antes de adicionar la solución argéntica, los resultados se acercan al dato teórico y los precipitados se hacen más blancos.

Estudio del procedimiento. — Para elaborar una técnica precisa, hice una serie de experiencias sobre las distintas operaciones que requiere el procedimiento: sulfuración, eliminación del H^2S , estabilización, influencia de la acidez y la sal férrica, sulfurante, técnica adoptada, resultados, explicación de los hechos observados.

Sulfuración. — En las pruebas de sulfuración había encontrado que era posible hacerlo en frío, pero resulta lenta y presenta un grave inconveniente: si la cantidad de sulfurante es insuficiente aún después de una hora o más, el líquido conserva una ligera coloración amarilla que puede hacer creer que el sulfurante es suficiente; luego se comprobaba que los resultados eran bajos.

La sulfuración a baño maría por evaporación en cápsulas no ofrece ventajas, es muy lenta. La sulfuración a baño maría en matraz de Erlenmeyer resulta perfectamente; basta 5 minutos para obtener una sulfuración completa; los datos concuerdan con la sulfuración en matraz a fuego directo, y ebullición lenta de unos 20 a 30 segundos. Conviene establecer que la solución debe ser suficientemente alcalina para que el líquido quede límpido al final de la operación; operando en medio neutro no sólo precipita azufre, sino que se observan, en algunos casos, ligeras pérdidas; un exceso de álcali no perjudica;

cuando se supone que son líquidos poco alcalinos basta agregar unas diez gotas de lejía de soda.

Descomposición del exceso de sulfurante y eliminación del H²S. — Se consigue acidificando en exceso y provocando luego la eliminación del H²S en caliente, pues en frío es muy lenta. Se puede hacer con ácido sulfúrico al 1/5 en volumen, adicionado por fracciones de 5 gotas por vez hasta obtener un líquido blancuzco, luego agregaba un exceso (como este detalle tiene mucha importancia lo comentaré luego); si la sulfuración se ha hecho en cápsula al B. M. y se pretende hacer la eliminación del H²S en la misma cápsula, es fácil observar pérdidas apreciables de sulfocianuro, es mala técnica. Si la sulfuración se ha hecho en matraz de Erlenmeyer, la técnica recomendable es la expulsión al B. M. que tiene sobre la téc-

nica de ebullición a fuego directo varias ventajas: es más fácil de reproducir las condiciones experimentales, las pérdidas de ácido sulfocianico sólo se producen en condiciones exageradas y no existe el peligro de sobresaltos provocados por el azufre depositado.

Estabilización. — Aún después de haber eliminado todo el H²S, el líquido conserva cantidades apreciables de compuestos capaces de actuar sobre el NO²Ag; la cantidad de esos compuestos disminuye en forma bien apreciable si en el tratamiento anterior se ha utilizado un exceso de ácido, pero desgraciadamente está limitado por la posibilidad de pérdidas de A. sulfocianico al calentar posteriormente las soluciones; por otra parte, como he dicho, se consigue la estabilización dejando en contacto la sal férrica con la solución sulfocianica durante un tiempo, que depende

Laboratorio

“ION”

de

PREPARADOS BIOLÓGICOS

Apineurina (Veneno de Abeja inyectable)

Sedocardina

Lipofenina

Tio - Yodina



DIRECTORES:

C. H. AMORIN Y M. E. RIPOLL

Canelones 943

Teléfono: 22-00-72

de la estabilización primaria y de la cantidad de solución sulfurada puesta en juego.

Experiencias para estudiar la influencia de la acidez y la acción de las sales férricas sobre soluciones de sulfocianuro.

cianuro + 30 c.c. de agua. La dosificación se hace en la forma indicada. El calentamiento a B. M. se hace de modo que el fondo del matraz reciba libremente el vapor, estando el baño maría lleno en dos terceras partes y el agua en ebullición.

Matraz	Acido	Condiciones en que se opera	NO ³ Ag 0,1 N
Testigo	30 gotas	Se lleva directamente a 500 c.c. Valoración inmediata	10,40
		El resto se abandona 48 horas a la oscuridad, luego se valora	10,40
1	ídem.	Se agrega solución férrica y se abandona 48 horas en un lugar oscuro (1)	10,33
2	ídem.	8' al B. M., luego se agrega solución férrica (2); se deja enfriar	10,25
3	ídem.	Se calienta 1' a ebullición a fuego directo y agitando. Se enfría y luego agrego solución férrica	10,33
4	ídem.	8' al B. M.; en senfría; luego agrego solución férrica	10,40
5	3 c.c.	Igual que el anterior	10,35
6	6 c.c.	Igual que el anterior	10,30

— En todas las experiencias que describiré utilizo los mismos aparatos de medida y la misma concentración de las soluciones. Como ácido utilizó el ácido sulfúrico al 1/5 en volumen y como solución férrica pondré 2 c.c. de alumbre de hierro al 20 %. Se opera sobre 50 c.c. de solución de sulfocianuro de amonio 0,1 N; para valorar se diluye a 500 c.c. en un matraz aforado y se dosificará sobre 100 c.c. en presencia de la solución férrica y doce gotas de HNO³ puro; se emplea solución de NO³Ag 0,1 N, que al final de la valoración se agregará lentamente para facilitar el pasaje en disolución del sulfocianuro férrico absorbido por el sulfocianuro de plata. Este detalle es importante. Los valores que se indican como resultados, son la media de dos o tres determinaciones.

Experiencias: En matraces de Erlenmeyer de 250 c.c. se ponen 50 c.c. de sulfo-

Conclusiones. — (Matraz 1): Las soluciones de sulfocianuro férrico concentradas, conservadas a la oscuridad, pierden algo de su valor. Si las soluciones están diluidas (matraz testigo) no se anotan pérdidas. (Matraz 2): en caliente la sal férrica oxida al sulfocianuro produciendo pérdidas. (Matraz 3): la calefacción a fuego directo tiende a dar pérdidas. (Matraces 4, 5 y 6): al B. M. sólo con acedeces exageradas se observan pérdidas. Adoptaré como límite en esas concentraciones, 25 gotas de ácido y calentaré al B. M. durante 6 minutos.

(1) Si la solución se somete directamente a la luz solar, las pérdidas son apreciables en pocos minutos; no insistí sobre esta causa de error, porque puede evitarse guardando las soluciones a la oscuridad.

(2) Se siente olor clorhídrico; da reacción de Schoebein positiva.

Experiencias sobre la influencia de la acidez en la estabilización. Estabilización espontánea y en presencia de la sal férrica. — En dos matraces de Erlemeyer de 250 c.c., se pone 25 c.c. de solución de cianuro (10 c.c. valorada por la técnica de Denigés necesitan 10,50 de $\text{NO}^3 \text{Ag}$. 0,1 N) más 55 c.c. de agua y 1 c.c. de polisulfuro de amonio. Se sulfura. Se neutraliza con ácido sulfúrico al 1/5 (el primer matraz se dejará con una ligera acidez y al segundo se le agregará un exceso de 25 gotas de ácido). Se lleva a B. M. 6 minutos, se enfrían y se enrasan a 500 c.c. Filtramos. Se hacen las siguientes valoraciones sobre 100 c.c. del filtrado con nitrato de plata 0,1 N.

Conclusiones. — El exceso de ácido favorece la estabilización. La estabilización espontánea es muy lenta, aún a las 24 horas no es completa. La sal férrica facilita enormemente la estabilización. En las condiciones de dilución que se operó, la mayor coincidencia con el método de Denigés se obtiene con 30 minutos de estabilización con la solución férrica. He podido comprobar que si hay que operar con todo el líquido de sulfuración, como sucede cuando la cantidad de cianuro es pequeña, el tiempo de 30' es insuficiente.

Se efectuaron tres ensayos en la forma indicada más arriba, con 5 c.c. de la solución de cianuro, dejando siempre un exceso de 25 gotas de ácido; la solución

Matraces	La sal férrica se agrega en el momento de valorar. Valoración:		Se agrega 1 c.c. de solución férrica, y se agrega.	
	inmediata	a las 24 hs.	a los 30'	a las 24 hs.
1. Ligeramente ácido	10,7 (I)	10,65 (III)	10,55 (V)	10,50 (VII)
2. Con exceso de ácido	10,58 (II)	10,55 (IV)	10,50 (VI)	10,45 (VIII)

Observación general. — Si observamos los matraces un tiempo después de efectuada la valoración, se ve que los preci-

final, se filtra y se lava el filtro, luego le agregamos 1 c.c. de solución férrica y valoramos:

a los 30' = 10,65	1 hora = 10,58	24 horas = 10,45
-------------------	----------------	------------------

pitados correspondientes a las operaciones I al V están oscuros, más intensamente el I y III; los otros están blancos, especialmente el último (VIII); si éste, después de agitada se divide en dos partes, y a una de ellas le agregamos un exceso de $\text{NO}^3 \text{Ag}$, al cabo de un rato, comparándola con la parte que no se le ha agregado nitrato de plata, está netamente oscura. Si después de un tiempo de contacto con la sal férrica, investigamos la presencia del ión ferroso con el ferrocianuro de potasio, se obtiene reacciones positivas en todas las valoraciones.

Se puede observar que aún con el tiempo de una hora la estabilización es insuficiente; adoptaré el tiempo de 2 horas y 2 c.c. de solución férrica.

Sulfurante. — Durante mis primeros ensayos me había preocupado la calidad del polisulfuro y estudié la posibilidad de preparar rápidamente un sulfurante muy activo y de gran conservación; la siguiente técnica me dió buen resultado: En un tubo de ensayo grueso se ponen 3 grs. de azufre sublimado y 10 c.c. de amoníaco concentrado (del 20 ó 25 %), luego se hace pasar hidrógeno sulfurado agitando con

el tubo de desprendimiento; si el aparato de sulfhídrico está lleno de gas es posible en pocos minutos, alrededor de quince, obtener una solución color rojizo, donde se ha disuelto completamente el azufre. Algunas veces obtenía soluciones lípidas, pero en otras ocasiones al cabo de un tiempo variable, las soluciones cristalizaban un polisulfuro de amonio; pues si dichos cristales se disuelven en amoniaco, los líquidos tienen alto poder sulfurante. He podido comprobar que los residuos cristalinos se producen corrientemente donde después de disolverse todo el azufre, se hace pasar aun por largo tiempo el H^2S ; por otra parte, las soluciones cristalizadas sirven perfectamente, sólo que pierden algo de su poder sulfurante. La solución se pasa a tubos de ensayo finos, los que se cierran con tapón de corcho y se parafinan; así su conservación se puede considerar indefinida; el aire los descompone lentamente y va depositando azufre que al principio forma una capa en la superficie, que preserva la descomposición del resto del líquido.

He determinado la capacidad sulfurante de estas soluciones, en general siete décimas de c.c. son suficientes para sulfurar 25 c.c. de cianuro de potasio 0,1 N para argentimetría; prácticamente aconsejo utilizar 1 c.c. de sulfurante para esa cantidad de cianuro.

Ese polisulfuro conservado en la forma indicada se conserva mucho tiempo; he podido comprobar que aún después de 18 meses conserva el poder sulfurante indicado; esto asegura la vulgarización de este procedimiento analítico.

Técnica adoptada. — De acuerdo con estos antecedentes y por los resultados que al final veremos, propongo la siguiente técnica: En un matraz de Erlenmeyer de 250 c.c. se pone una toma de ensayo de cianuro hasta de grs. 0,135 de HCN; se diluye con agua a unos 80 c.c. y si no es suficientemente alcalina, se le agrega

10 gotas de lejía de soda; agregamos 1 c.c. de solución de polisulfuro de amonio y se hace hervir suavemente unos 30 segundos; se deja en reposo 5 minutos, observando si el líquido mantiene una coloración amarilla neta, si se ha decolorado el sulfurante era insuficiente y se repite la operación con una toma de ensayo menor. Luego se agrega el ácido sulfúrico al 1/5 por fracciones de 5 gotas hasta que el líquido quede blanco, señal de descomposición del exceso de polisulfuro; acidificamos netamente, agregando 25 gotas más del mismo ácido. Se agita y se lleva al B. M. durante 6'. Se deja enfriar espontáneamente agitando a menudo; luego se agregan 2 c.c. de solución de alumbre férrico al 20%; si la cantidad de cianuro es grande y se va a operar sobre una fracción del líquido de sulfuración, la sal férrica se deja en contacto 30 minutos, luego se lleva a un matraz aforado y se opera por filtración parcial. Si la cantidad de cianuro es pequeña y se quiere operar sobre el total de la solución sulfurada, se deja en contacto con la sal férrica por espacio de dos horas, luego se filtra, se lava el filtro y se valora. La valoración se hace en la siguiente forma: la toma de ensayo diluida a unos 100 c.c. se le agrega 12 gotas de HNO^3 puro; se deja caer la solución valorada de nitrato de plata hasta ligera coloración rosada, luego se deja en reposo y se agita de cuando en cuando, para que pase en disolución el sulfocianuro férrico absorbido por el sulfocianuro de plata; por último se agrega solución argéntica hasta completa decoloración.

Resultados. — **Ensayo general del procedimiento.** — Recalco nuevamente que los datos indicados son la media de dos o más ensayos.

1er. ensayo. — 10 c.c. de la solución de cianuro valorado por el método de Denigés con 5 c.c. de amoniaco al 20%, necesitan 10,30 de NO^3Ag 0,1 N.

Resultados del método de sulfuración

Sobre 5 c.c. de solución de cianuro. Operando sobre el total del líquido.

Tiempo de estabilización con sol. férrica	2 horas	24 horas	48 horas
Cantidades de NO^3Ag 0,1 N	10,28	10,20	10,20

Sobre 10 c.c. de solución de cianuro. Después de la media hora de estabilización con la solución férrica se lleva a 200 c.c. Se mezclan dos operaciones y se valora sobre 100 cc.

Valoración	Enseguida	A las 24 hs.	A las 48 hs.
NO^3Ag 0,1 N	10,30	10,20	10,20

Sobre 25 c.c. de solución de cianuro. Después de la media hora de estabilización con la solución férrica se lleva a 500 c.c. y se opera sobre 100 c.c.

Valoración	Enseguida	A las 24 hs.	A las 48 hs.
NO^3Ag 0,1 N	10,28	10,23	10,23

2.º ensayo. 10 c.c. de solución de cianuro valorada por el método de Denigés equivalen a 10,43 de nitrato de plata 0,1 N. Operando exactamente como en el ensayo anterior.

Sobre 5 c.c. de solución de cianuro.

Tiempo de estabilización	30'	2 horas	24 horas
NO^3Ag 0,1 N	10,48	10,40	10,35

Sobre 10 c.c. de solución de cianuro.

Valoración	Enseguida	A las 24 hs.	A las 48 hs.
NO^3Ag 0,1 N	10,42	10,37	10,35

Sobre 25 c.c. de solución de cianuro.

Valoración	Enseguida	A las 24 hs.	A las 48 hs.
NO^3Ag 0,1 N	10,40	10,37	10,35

Conclusiones. — Si tenemos en cuenta que en el método ciano-argentimétrico la equivalencia es de: 2 CN' para 1 de Ag' y que en el método de sulfuración 1 de

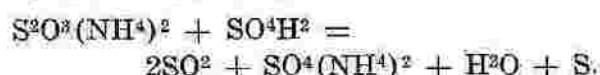
CN' equivale a 1 de Ag' , vemos que con los tiempos de estabilización indicados en la técnica los resultados concuerdan con el método de Dingés con 5 c.c. de NH^3 al

20 %. Con tiempos mayores los resultados tienden a ser bajos.

Experiencias destinadas a explicar la causa de los fenómenos observados. — Los polisulfuros, por la acción del tiempo y rápidamente por ebullición en medio alcalino se alteran, produciendo hiposulfito:



El hiposulfito en medio ácido o aún por la acción del anhídrido carbónico, se descompone depositándose azufre:



Pensé que el hiposulfito fuera la causa preponderante de todos los fenómenos especiales que motivaron el estudio detallado de este método analítico; por lo pronto terminada una sulfuración y eliminado al B. M. el H^2S , la solución tiene un olor ligeramente picante de SO^2 .

Ensayos — En cuatro matraces de Erlenmeyer de 250 c.c. ponemos 30 c.c. agua, 0,5 de lejía de soda y en los: Matraces N.º 1 y N.º 2, 1 c.c. de polisulfuro de amonio (1 mes antigüedad). Matraces N.º 3 y N.º 4, 5 c.c. de solución de hiposulfito de sodio 0,1 N.

Se tratan como si fuera una dosificación en blanco; al agregar el ácido sul-

fúrico al 1/5 a los matraces N. 1 y N.º 3, cuando el contenido se vuelve blanco lechoso se verifica la acidez al tornasol y se abandonan en medio ligeramente ácido; a los matraces N.º 2 y N.º 4, se les agrega aún un exceso de 25 gotas de ácido. Una vez retirados del B. M. se dejan enfriar y se llevan a un volumen de 100 c.c., se filtran varias veces hasta obtener soluciones limpiadas. Las soluciones se dividen en esta forma: sobre dos tomas de 5 c.c. se investiga el H^2S y el SO^2 por la reacción del nitroprusiato (véase Treadwell, Análisis Cualitativo) a otra toma de 5 c.c. (las reacciones correspondientes a los cuatro matraces se harán en forma simultánea) se le agregan 2 gotas de HNO^3 puro más 5 gotas de NO^3Ag 0,1 N; se producen precipitados blancos que luego vira al amarillo y por último al negro.

Las reacciones se clasificarán por intensidades (0 será negativa y luego hasta 5, que es muy intensa).

Se dosifica 10 c.c. de una solución de sulfocianuro en presencia de 20 c.c. de cada filtrado y 70 c.c. de agua; se agrega 1 c.c. de alumbre férrico al 20 % y doce gotas de HNO^3 . Las dosificaciones se repiten en tres condiciones de estabilización.

10 c.c. de solución de sulfocianuro equivalen a 11 c.c. de NO^3Ag 0,1 N.

Matraces	Tiempo de valoración después de agregar la sol. férrica			Reacciones		
	Inmediata	a los 30'	a las 24 h.	NO^3Ag	SO^2	H^2S
Poli-Lig. ácido	11,30	11,05	11	4	1	0
" Exces. "	11,20	11,05	11	3	1	0
Hipo-Lig. "	11,40	11,05	11	5	1	0
" Exces. "	11,20	11,05	11	3	1	0

Observando los matraces un tiempo después de la reacción, los de valoración inmediata están oscuros, más intensamente el N.º 1 y 3, los de valoración a los 30' están ligeramente oscuros, y los de 24 horas están blancos; si estos se

dividen en dos partes como hemos hecho en la experiencia del cuadro de la pág. 47, y a una de ellas le agregamos un exceso de NO^3Ag , al cabo de un rato todos están netamente oscuros. Si durante la estabilización, investigamos con ferrocianuro la

presencia del ión ferroso, en todos los casos es positivo.

Conclusiones. — La manera de comportarse las soluciones es bastante paralela: influencia del exceso de ácido, acción estabilizante de la sal férrica y reacciones diversas; de modo que el hiposulfito formado durante la sulfuración y el que puede contener el polisulfuro, es la causa de los fenómenos observados.

Con respecto a la acción de la sal férrica, existe una reacción clásica de cuya esencia hay divergencias, una de las más aceptadas es la siguiente:



es decir, que se forma ión ferroso cuya presencia hemos constatado, e ión tetra-tiónico, que bien puede ser la causa del ennegrecimiento que se observa al agregar un exceso de NO_3Ag , en las soluciones estabilizadas.

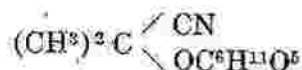
Conclusiones. — 1.º Es posible la dosificación de los cianuros por transformación en sulfocianuros y valoración hidrovolumétrica por el nitrato de plata. 2.º La presencia de hiposulfito en los líquidos de sulfuración, obligan a seguir una técnica definida. 3.º La técnica aconsejada, permite obtener resultados concordantes con el método de Denigés con 5 c.c. de amoníaco al 20 %. 4.º El polisulfuro necesario para estas operaciones se puede preparar y conservar fácilmente, siguiendo las indicaciones que se mencionan en el texto.

IV. Parte

DOSIFICACION DEL ACIDO CIANHIDRICO EN LAS SEMILLAS DE LINO

Introducción. — No habiéndose realizado en nuestro país esas determinaciones, me pareció interesante realizarlas como complemento de mi estudio sobre la determinación colorimétrica de este compuesto. Las semillas de lino contienen un glucósido descubierto en 1891 por Jorissen y Hairs, bajo el nombre de linama-

rina. Ha sido cronológicamente el segundo glucósido descubierto, pues la amigdalina lo fué en 1830. La linamarina, bajo el nombre de fasiolunatina, ha sido igualmente identificado como el glucósido de los porotos de Java. Su constitución es sencilla, se puede considerar como el glucósido de la acetona cianhidrina



por la acción de los ácidos o por lechadas de lino machacado se hidroliza originando ácido cianhídrico, acetona y glucosa. La emulsina no es capaz de hidrolizarlo. Según Herissey (Bull. de la Soc. Chim. de Francia. Tomo 33, pág. 359), E. Fischer y G. Anger lo han obtenido sintéticamente.

Con el fin de conseguir lino de procedencia segura y bien clasificada, me dirigí al Instituto Fictotécnico de La Estanzuela, donde se me facilitó muestras de las principales variedades que son: 30.33 (repetible), 8 c. 1, 12 c. 12, Ar. y 117. Quiero destacar la colaboración entusiasta que me fué prestada por dicho Instituto, muy especialmente por el Ingeniero Agrónomo J. G. Dellazoppa, a cuyo cargo está la Sección Lino.

Como método de dosificación seguí en un principio, la técnica de Kohn Abrest, descrita en su *Chimie Toxicologique*, pág. 324, T. I, aunque está aplicada a los porotos de Java dada la identidad del glucósido, con junto criterio en la pág. 333, dice que se pueden hacer la misma investigación y dosificación en las semillas y tortas de lino. Guñard, también se ocupó de la determinación del HCN en los porotos de Java. C. Rendu, pág. 549, año 1906. La técnica difiere poco. Maceración, 24 horas a 30°. Destila en presencia de un poco de ácido sulfúrico y valora con nitrato de plata.

Las primeras determinaciones efectuadas sobre una misma variedad me dieron resultados bastantes irregulares. No detallo la técnica de Kohn Abrest, por estar su obra muy vulgarizada; como se sabe

destila primero el HCN puesto en libertad por la maceración acuosa, lo llamaré primario; luego destila con un exceso de HCl que descompone el glucósido no hidrolizado, lo llamaré secundario; pude observar que si el machacado del lino se efectuaba en forma defectuosa por un lado, y en otra experiencia se hace en forma intensa, la cantidad de HCN primaria es superior en este último caso; pero las cantidades del HCN secundario son inferiores. Por otra parte, las cantidades totales no se compensan, el machacado defectuoso no da el rendimiento total, es imprescindible machacar el lino cuidadosamente en un mortero de acero pisándolo por pequeñas porciones hasta deshacerlo por completo. Otra causa de error es la forma de efectuar la segunda destilación; si se hace rápidamente, se obtiene un rendimiento inferior al obtenido por una destilación lenta; es que la acción del HCl es lenta y gradual sobre el glucósido.

La dosificación iodométrica de los destilados en la forma indicada por Kohn Abrest, merece algunas observaciones: en primer término, hace la determinación en medio carbónico por neutralización en exceso y en presencia de un papel de tornasol con agua carbónica, método poco sensible y que fácilmente obliga a emplear una cantidad excesiva de ácido carbónico y por lo tanto nos desvía de las condiciones óptimas de reacción. Me parece mejor neutralizar en presencia de un indicador soluble, fenoltaleína o timoltaleína; además, operar en medio bicarbonatado y aconsejar la dilución de los destilados y el empleo del engrudo de almidón como indicador; especialmente para el segundo destilado que aparece generalmente coloreado en amarillo.

Existe una complicación que no debe silenciarse; en el destilado existen sustancias capaces de actuar sobre el yodo y probablemente también sobre el yoduro de cianógeno; pues una vez producido el viraje, al cabo de un tiempo variable desaparece la coloración y hay que agregar

más yodo; al cabo de un tiempo se repite nuevamente el fenómeno; se impone realizar un control del método yodométrico que en mi trabajo, ha sido realizado mediante la dosificación simultánea por colorimetría.

La toma de ensayo me pareció conveniente reducirla a 25 gramos, pues se debe efectuar un machacado minucioso y además con 50 gramos se obtienen líquidos muy espesos que aún destilando con HCl, producen mucha espuma y al menor descuido invade el refrigerante. Con respecto a las condiciones de hidrólisis, para Kohn Abrest es indiferente efectuarla por maceración durante cuatro horas a la temperatura de 37 a 40°; o sino, 24 horas a la temperatura ordinaria; este es el punto más delicado; veremos más adelante la importancia que tiene este detalle. Por comodidad las primeras experiencias las hice por la técnica de 24 horas.

Técnica general y métodos de dosificación. — Machacado cuidadosamente el grano, se pesan 25 grs. Se colocan en un matraz de Erlenmeyer de 1 1/2 a 2 litros de capacidad, se agregan 500 c.c. de agua; el matraz se tapa con un tapón con dos tabuladuras, una larga que puede servir para hacer pasar corrientes de aire y agregar los ácidos, y otra corta que comunica con un refrigerante de Liebig, largo unos 50 cm., el que por un tubo acodado va a terminar en un matraz aforado de 100 c.c. donde se ponen 4 a 5 cc. de lejía de soda al 1/5 para facilitar la condensación y la retención del HCN.

Se deja hidrolizar en las condiciones que más adelante estableceré; luego se agregan 5 c.c. de HCl D.1,19 y se destila lentamente, vigilando la operación para evitar que la espuma invada el refrigerante. Se destila 100 c.c. Luego se agregan 50 c.c. de HCl poniendo en la extremidad del refrigerante un matraz aforado con 1 1/2 c.c. de lejía al 1/5 se destila lentamente, regulando la ebullición, de modo que demore dos horas a dos horas y un cuarto para llenar el matraz. Mien-

tras destila se agrega fenolftaleína y se cuida de mantener la alcalinidad durante la destilación; no conviene agregar cantidades excesivas de álcali, pues el destilado toma un color amarillo que luego dificulta la dosificación colorimétrica. A pesar de efectuar lentamente la destilación, aún quedan trazas de glucósido sin descomponer; se puede hacer una tercera destilación (más adelante veremos que no es imprescindible) recogiendo unos 70 cc. en un tiempo de 45 minutos; este destilado se trata de mantener ligeramente alcalino hasta el final, pues ya destilan cantidades apreciables de HCl. El ácido cianhídrico es solamente acusable por la reacción del sulfocianuro.

Dosificación colorimétrica. Se opera con dos tomas de ensayo de cada destilado. Para el primero con 5c.c. y se agregan dos gotas de polisulfuro. Para el segundo y tercer destilado se opera con 10 c.c. agregando 1 gota de polisulfuro; en estos casos, debe evitarse una alcalinidad excesiva y un gran exceso de polisulfuro; además se agrega después de neutralizar, 3 gotas de HCl y se hace hervir dos veces por lo menos, a intervalos de media hora; se dejan en reposo unas veinticuatro horas; procediendo así, las coloraciones son limpias; de lo contrario, y especialmente con el tercer destilado, se obtienen coloraciones oscuras que hacen fracasar el ensayo colorimétrico.

Dosificación yodométrica. Se efectúa sobre el resto de los destilados, se pasan a un matraz de unos 600 c.c., se agregan fenolftaleína, se neutraliza hasta viraje al incoloro con ácido sulfúrico 1/25 y luego se agrega rápidamente unos 2 gramos de bicarbonato de sodio; se diluye con agua a unos 350 c.c. y en presencia del engrudo se valora con yodo 0,1 N, que se deja caer de dos o tres gotas a la vez, agitando rápidamente hasta viraje al azul neto y persistente medio minuto.

Operando así, los resultados son bastante concordantes con el método colorimétrico. La dosificación del tercer destilado sólo se hace por colorimetría. Después de muchos análisis y tomando datos medios, he podido establecer que si al dato del segundo destilado se aumenta en un 25 %, queda prácticamente compensado el HCN residual, con un error muy inferior al que se comete en esta clase de determinaciones.

Cuadro general de experiencias. — Los resultados se expresan en miligramos de HCN por 100 gramos de lino machacado. Los datos parciales de cada destilación serán: donde dice 1.ª, el del HCN puesto en libertad por hidrólisis acuosa y destilado con 5 c.c. de HCl; donde dice 2.ª, se expresa el HCN proveniente de la descomposición del glucósido no hidrolizado y en este caso el dato es la suma de la cantidad de HCN de la segunda y tercera des-

Laboratorio

Farmaco-Uruguayo

Alfredo Easton - Mayo Soto - Farmacéuticos

ESPECIALIDADES FARMACEUTICAS - FORMULAS GALENICAS

Canelones 1042

Montevideo

tilación; por lo general el dato de la segunda destilación se le agrega un 25 % como compensación; de acuerdo con lo dicho más arriba. En una tercera columna figura el dato total.

Como puede verse, hay dos grandes columnas independientes; una para los datos correspondientes a la yodometría y la otra para la colorimetría. La primera columna indica la variedad del lino, luego el número de la experiencia, y por último

las condiciones en que ha sido realizada, principalmente las condiciones de hidrólisis. Las temperaturas indicadas son las del baño maría con una oscilación de dos grados.

El número de experiencias realizadas es mucho mayor; en el cuadro figuran únicamente un ejemplo de cada una de las principales condiciones, habiendo realizado como mínimo dos experiencias más de cada caso.

CUADRO GENERAL DE EXPERIENCIAS

Variedad Lino	N.º	Condiciones	Yodometría			Colorimetría		
			1.ª	2.ª	Total	1.ª	2.ª	Total
30.33, Ep. I	1	B. M. 40° 1 hora	12—	2.5	15.5	12.8	3.2	16—
30.33, Ep. IV	2	B. M. 40° 1 hora	11.2	3.8	15—	11—	3.8	14.8
8 c ÷ 1, Ep. I	3	B. M. 40° 1 hora	14.7	3.9	18.6	14.9	4—	18.9
8 c ÷ 1, Ep. IV	4	B. M. 40° 1 hora	12—	3.1	15.1	12.2	3.8	16—
12 c 12, Ep. I	5	B. M. 40° 1 hora	16—	3.9	18.9	16.2	3.3	19.5
12 c 12, Ep. IV	6	B. M. 40° 1 hora	14—	3.5	17.5	14.2	3.1	17.3
Ar, Ep. I	7	1 hora temp. labor. (20°)	14—	8.4	22.4	14.2	8—	22.2
idem.	8	24 horas " " (20°)	11.4	5.4	19.8	14.8	5—	19.8
idem.	9	48 horas " " (20°)	14.2	4.8	19—	15—	4.4	19.4
idem.	10	1 hora B. M. 40°	19.8	3.4	23.2	20—	4—	24—
Ar, Ep. IV	11	1 hora B. M. 40°	15.8	2.9	18.7	16—	2.4	18.4
idem.	12	1 hora B. M. 40° (Dest./s/ác.)	15.6	3—	18.6	15.8	2.8	18.6
idem.	13	3 horas B. M. 40°	14.8	3.3	18.1	14.4	3.2	17.6
117, Ep. I	14	24 horas temp. laborat.	18.8	4.8	23.6	19.6	4.8	24.4
idem.	15	1 hora B. M. 40°	22.5	5.6	28.1	23.5	5.3	28.8
117, Ep. IV	16	1 hora B. M. 40°	17.6	3.4	21—	18.2	3.8	22—
117, Mezcla	17	30' B. M. a 35°	17.3	5.7	23—	17.6	6—	23.6
idem.	18	30' B. M. a 40°	17.8	5.6	23.4	18—	6—	24—
idem.	19	30' B. M. a 45°	17.8	5.8	23.6	18—	6—	24—
idem.	20	30' B. M. a 50'	18.2	5.2	23.4	18.8	5.1	23.9
idem.	21	30' B. M. a 55°	18.6	6—	22.8	17.2	6.5	23.7
idem.	22	1 hora B. M. a 40°	19.2	3.9	23.1	20—	3.7	23.7
idem.	23	1 hora B. M. a 45°	19.4	3.9	23.3	20—	3.8	23.8
idem.	24	3 horas B. M. a 45°	18.7	3.4	22.1	19.2	3.2	22.4

Observaciones. — Lo que más me ha interesado son las condiciones de hidrólisis. Guinard, la hacía 24 horas a 30° y para Kohn Abrest, es indiferente 24 horas a la temperatura ordinaria o cuatro horas a la temperatura de 37 a 40°. Basta comparar las experiencias del N.º 7 al 15 para ver la influencia del factor tiempo y temperatura de hidrólisis; así, 1 hora a la temperatura ordinaria da mayor rendimiento que 24 y 48 horas (esta disminución se podría explicar por la formación de una cianhidrina con la glucosa, que al hidrolizarse produjera sal amoniacal); 1 hora solo a B. M. a 40° da más rendimiento que 24 horas a la temperatura ordinaria. Con respecto al factor tiempo al B. M., resulta que en media hora la cantidad hidrolizada es menor, pero el rendimiento total compensa la cantidad originada por el tiempo de una

hora; pero si el tiempo se eleva a tres horas (13 y 24) no se anota ningún aumento; al contrario, el rendimiento tiende a disminuir. Con respecto a la temperatura (véase N.º 17 al 21) se puede afirmar que en límites grandes de 40 a 50° prácticamente no se observan diferencias y aún entre 35 y 55° la diferencia es relativamente poca.

De acuerdo con esas experiencias puedo afirmar que las condiciones óptimas de hidrólisis para una toma de 25 grs. de lino bien machacado desleídos en 500 c.c. de agua sería el de 30' a 1 hora al B. M. a una temperatura que puede oscilar entre 40 y 50°. Es decir, alrededor de 45° a unos 45° de temperatura.

He tratado de ver si efectuando la destilación sin ácido (experiencia N.º 12) se aumentaba el rendimiento de HCN; el resultado fué negativo, con el inconveniente

Fábrica de Productos Químicos del Instituto de Química Industrial



POR PEDIDOS DE INFORMES
DIRIJANSE A NUESTROS
AGENTES DE VENTAS Y
DISTRIBUIDORES INSTALADOS
EN TODA LA REPUBLICA

Bernabé Caravia 3797

U. T. E. 22 34 81

Capurro

Montevideo

de que la destilación se hace muy penosa, pues la espuma amenaza constantemente invadir el refrigerante, viéndose obligado el operador a pasar rápidas corrientes de aire para romperla; en algunas experiencias observé un ligero aumento en la cantidad de HCN en la primera destilación, pero en esos casos la segunda destilación producía menos, habiendo compensaciones.

Resultados de los análisis:

Lino	30.33.	Epoca	IV,	mgrs.	HCN	por	%	
"	"	"	I,	"	"	"	"	14,9
"	8 c 1	"	IV,	"	"	"	"	15,8
"	"	"	I,	"	"	"	"	15,5
"	12 c 12	"	IV,	"	"	"	"	18,8
"	"	"	I,	"	"	"	"	17,4
"	Ar	"	IV,	"	"	"	"	19,7
"	"	"	I,	"	"	"	"	18,6
"	117	"	IV,	"	"	"	"	23,6
"	"	"	I,	"	"	"	"	21,5
								28,4

Estos datos han sido obtenidos por hidrólisis al B. M. a 40° durante 1 hora; no lo hice por la técnica aconsejada en todos sus detalles, pues el estudio sobre temperatura óptima lo hice con posteridad sobre una mezcla de lino 117 de varias épocas; por otra parte, no existen, como ya hemos visto, variaciones fundamentales.

Conclusiones:

1.º A la técnica indicada por Kohn Abrest para la determinación del HCN en los linos, conviene hacerle algunas modificaciones; la más importante es sobre las condiciones de hidrólisis, las que indica el autor no son las más convenientes.

2.º Las condiciones óptimas de hidrólisis son: para 25 gramos de lino perfectamente machado y con 500 c.c. de agua, 45 minutos al B. M. a una temperatura alrededor de 45° (la temperatura puede oscilar entre 40° y 50°).

3.º Son notables las variaciones del HCN en las distintas variedades del lino en una misma siembra. Así en la siembra del 11 de Mayo de 1934, que corresponde al denominado Epoca I; la variedad 117 resulta la más rica con miligramos 28,5 de HCN por %; luego en orden decreciente vienen la Ar, 12 c 12, 8 c 1 y la 30.33, que sólo contiene 15 mgrs. 8.

4.º Para una misma variedad la época de siembra influye bastante. Los de la época I son más ricos que los de la época IV (siembra del 29 de Agosto de 1934). En este caso las escalas de valores guardan el mismo orden decreciente, es decir: 117, Ar, 12 c. 12, 8 c. 1 y 30.33.

COMBRETOL

TONICO REGULADOR DEL HIGADO

Digestivo

Colágeno

Laxativo

Descongestivo

Antitóxico

Producto de la DROGUERIA DEMARCHI S. A.

CERRITO, 518 al 524

MONTEVIDEO