

75/B

Tomo XLII

N.º 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

IV. Sección. Química Analítica

Dosificación colorimétrica del ácido cianhídrico

Por el Dr. JUAN F. SAREDO

QUÍMICO FARMACÉUTICO

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 corrientes de Química analítica y toxicológica 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 Connel J. Am. Chim. Soc., Año 1913, es un método basado en la transformación del cianuro en sulfocianuro; y a Berl y Delpy (Ber. 1910) basado en la transformación en ferrocianuro. Además podemos agregar: Kolthoff *Zeit. Anal. Ch.*, Añ. 1918, pág. 1 a 16 — estudia los dos procedimientos; Smith, J. Am. Chem. Soc. (Año 1929-1171) 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 *Ind. 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 iodométrico 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. Ch. de France* en: Año 1911, pág. 684 y año 1918, pág. 266. 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 algunos 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 mlgrs. 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 fenoftaleína 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 tres a diez 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 1000 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 hierve 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 hierve 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 de dilución y concentración férrica las intensidades de coloraciones no eran constantes y que los factores principales que la modificaban eran: Concentración en ión fé-

rico, 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 $\sqrt{\text{HCN}}$ 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 Fe Cl ₃ al ‰
2	III gotas A. clorhid. (HCl)	idem.
3	2 c. c. solución NH ⁴ Cl	idem.
4	2 c. c. de NaCl	idem.
5	III gotas de HCl +	idem.
6	2 c. c. solución NaCl	idem.
7	ninguno	0,5 c. c. de FeCl ₃ al 5 ‰
7	ninguno	2 c.c. Solución sulfato 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 FeCl₃ se hacen el conjunto de experiencias del 1 al 5 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. 7 pero con más intensidad el primero.

2.ª Serie de experiencias. — Se procede en la misma forma que en la anterior, pero utilizando 5 c.c. de solución de sulfocianuro $\sqrt{\text{HCN}} = \text{mg } 0,05$. El volumen final será de 20 c.c. Caben las mismas observaciones; solo 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 solo 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 H²SO⁴ al 1/5; se diluyen al final a volúmenes iguales y se los agregan 2 c.c. de FeCl³ 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 diluído la acción es atenuante y cuando está más concentrado intensifica las coloraciones atenuantes 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 ojo 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; hasta 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. Un 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 o 3 meses se notaban diferencias. Adopté entonces la técnica de valoración colorimétrica; se eligen tubos bien calibrados de unos 15 m.m. de diámetro y de buena capacidad (en mi caso eran de 23 c. c.). Como solución tipo empleo una solución de sulfocianuro de amonio $\sqrt{\text{HCN}}$ mgrs. 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 sino 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 milgrs. 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 dos 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 sea 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 las soluciones 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 75 a 80 mlgrs. con diferencias de mlgrs. 0,05 de HCN. Salvando el factor de apreciación individual y utilizando un comparador tipo Walpole se

puede 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

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 o 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 diluída. Los resultados expresanse en mlgrs. de HCN por cada tema de ensayo.

1.^a solución de KCN $\sqrt{\text{HCN}} = \text{mgrs. } 0,221$

Volumen	Teórico	Encontrado
1	0,221	0,23
2	0,442	0,45
3	0,6663	0,66
4	0,884	0,88
5	1.105	1,1

2.^a solución de KCN $\sqrt{\text{HCN}} = \text{mgrs. 1,1}$

Volumen	Teórico	Encontrado
2	2,2	2,1
3	3,3	3,3
4	4,4	4,3
5	5,5	5,3
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 solo 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 ferrocianuro 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 sencillez expuesta en este trabajo da resultados de mucha precisión

Contribución al reconocimiento del ácido cianhídrico por la reacción del sulfocianuro férrico. — Como lo hice notar 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, Revista A. Química y Farm., 1923, 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 variado 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 Schoebein). 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_4 y otra de $\text{KCN} \sqrt{\text{HCN}} = \text{mgrs. } 0,05$. A los tubos donde no se efectúa sulfuración, como compensación se agrega 1 c.c. de solución correctora de cloruro y dos 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, 1 c.c. de solución de FeCl_3 al 5 %. Todos se diluyen a un volumen final de 10 c.c. en tubos calibrados.

Tubos	Soluciones y manipulacions
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'	c.c. de SCN. — Se sulfura (Como si fuera cianuro).
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 anión 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 $\text{Fe} \dots$, 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 $\text{Fe} \dots$. 4.º Si después de varios minutos (estando los líquidos muy decolorados) observamos el tubo N.º 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 li-

geramente turbio; los demás están relativamente límpidos. 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 enmascara 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.