

DETERMINACION DE MERCURIO EN ALGUNOS COMPUESTOS ORGANICOS

Por Humberto Flores Beltrán del Río.

La valoración del mercurio en un compuesto orgánico no presenta ninguna dificultad generalmente; probablemente el método más empleado (1) consiste en destruir la materia orgánica por combustión por vía húmeda con ácido sulfonítrico; en el líquido resultante que contiene el mercurio en forma iónica, se valora éste por cualquiera de los métodos volumétricos corrientes, por ejemplo, con sulfocianuro potásico.

Pero cuando el compuesto orgánico contiene además del mercurio un halógeno, el método da resultados bajos, la volatilidad del cloruro y el bromuro mercúrico hace que se produzcan pérdidas durante la calefacción con ácido sulfonítrico.

Si se colocan en dos matraces de Kjeldahl cantidades pesadas de mercurio metálico y se disuelven en caliente en 10 c.c. de ácido sulfúrico, en I, sin ninguna otra adición, y en II, con la adición de 0.5 grs. de KCl, se ve claramente al valorar, la pérdida de mercurio

	<i>Hg. pesado</i>	<i>Hg. hallado</i>
I	0.0744 grs.	0.0750 grs.
II	0.1346 „	0.1154 „

y precisamente entre los compuestos orgánicos del mercurio más usados los hay que contienen halógenos. Citaremos entre los medicamentos el mercurocromo (oximercuri-dibromo fluoresceína sódica), y los derivados mercuriales del clorofenol que con diversos nombres se emplean para la desinfección de las semillas antes de la siembra, destruyendo en ellas las esporas de hongos parásitos.

Por las dificultades que se encuentran en la valoración del mercurio en estos compuestos, se han propuesto diversos métodos, unos más sencillos que otros, pero que todos adolecen del defecto de llevar tiempo en su ejecución o de dar resultados no muy exactos.

Para la valoración del mercurio en el mercurocromo se han propuesto dos clases de métodos, unos que separan previamente el mercurio sin destruir la materia orgánica, y otros que destruyen ésta, pasando el metal a forma iónica.

M. Francois 2) ha propuesto cementar el mercurio con zic en la disolución de mercurocromo; la amalgama resultante se disuelve en ácido nítrico y en esta disolución se valora el mercurio. Este método, que se ha tratado de declarar oficial en Inglaterra (3), si bien es rápido da resultados bajos en un 2%. Yo he podido comprobar que la cementación del mercurio con zinc en la disolución alcohólica del mercurocromo no es cuantitativa ni en medio ácido, ni en medio alcalino; después que la reacción ha terminado, la disolución separada de la amalgama de zinc contiene aun mercurio que se puede valorar destruyendo en ella la materia orgánica.

La destrucción de la materia orgánica para la valoración ulterior del mercurio puede llevarse a cabo con agua oxigenada de concentración elevada (4), o con permanganato potásico. En el primer caso la oxidación se efectúa en caliente y se requiere un aparato especial para evitar pérdidas por volatilización de bromuro mercúrico.

El método que más se emplea en el análisis del mercurocromo es el de E. C. White (5), que consiste en oxidar con permanganato la disolución sulfúrica del producto. Se obtiene una disolución del mercurio en la que por existir también manganeso no se puede valorar volumétricamente aquel elemento, hay que recurrir a precipitarlo con sulfhídrico y pesar después el sulfuro. El método da buenos resultados, pero es tardado y no se presta bien a la práctica corriente.

He tratado de desarrollar un método volumétrico sencillo que permita la valoración rápida de las muestras (6). Se destruye la materia orgánica por el permanganato. Se elimina el manganeso de la disolución en forma de fosfato, mientras que se mantiene el mercurio en disolución en forma de yoduro mercúrico potásico. Para determinación volumétrica ulterior del mercurio se emplea el método cianargentimétrico de Liebig, tan empleado por la escuela de Déniges (7). Añadiendo un exceso medido de disolución valorada de cianuro potásico, se forma cianuro mercúrico no ionizado. el sobrante de cianuro se valora con disolución de nitrato argéntico.

Se toma de la muestra bien pulverizada unos 0.2 grs. pesados

con exactitud (o una cantidad que contenga algo menos de 0.050 grs. de mercurio), y se coloca en un matraz de Erlenmeyer añadiendo 10 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Se agita y calienta suavemente para obtener disolución o una suspensión homogénea. Se va agregando luego poco a poco permanganato potásico sólido en polvo no muy fino para evitar las pequeñas explosiones que darían pérdidas por proyección. Se agrega de cada vez una pequeña cantidad de permanganato y no se añade una nueva porción hasta que la anterior ha reaccionado, agitando bien después de cada adición. Se pone un exceso de permanganato que se reconoce en el color chocolate que toma la mezcla.

Después de dejarlo enfriar se diluye con 50 c.c. de agua y desde una bureta se hace caer lentamente y agitando una disolución saturada en frío de oxalato amónico hasta decoloración completa del líquido. Hay que evitar un exceso para no reducir la sal mercuríca a mercuriosa. A la disolución decolorada se agrega gota a gota disolución de yoduro potásico al 10% hasta que se disuelva el precipitado formado primeramente; bastan unos 2 c.c. de la disolución. La disolución tiene que quedar perfectamente transparente.

Se agrega 1 gr. de fosfato amónico, y se alcaliniza con amoníaco hasta reacción justamente alcalina al tornasol. Se hierve unos segundos para facilitar la filtración del precipitado, se enfría y afora a 200 c.c. Se filtra y toma 100 c.c. del filtrado para su valoración. Se les agrega 10 c.c. de la disolución 0.1 N de cianuro potásico y 10 c.c. de amoníaco diluido (10%), titulándose después con disolución 0.1 N de nitrato argéntico hasta turbidez permanente.

La diferencia de los centímetros cúbicos de disolución de nitrato argéntico consumidos a los 10 de cianuro potásico nos da la cantidad de mercurio; hay que corregirla multiplicándola por 0.96 si está comprendida entre 10 y 4.5 o por 1.04 restándole después 0.45 si está comprendida entre 4.5 y 0.5.

Estos valores se multiplican por 0.02 para obtener los gramos de mercurio que existen en la muestra pesada.

El método ha dado buenos resultados tanto en el análisis del mercrocromo como en los mercuriales del clorofenol utilizados en agricultura.

En el análisis del mercurocromo se han comparado los resultados obtenidos con los obtenidos por el método gravimétrico de E. C. White, que se emplea corrientemente.

	<i>Pesada</i>	<i>HgS</i>	<i>Hg</i>	<i>% Hg</i>
Gravimétrico	0.2446	0.0710	—	25.02
Volumétrico	0.2996	—	0.0754	25.16
Gravimétrico	0.2726	0.0786	—	24.83
Volumétrico	0.2656	—	0.0667	25.11
Gravimétrico	0.1556	0.452	—	25.00
Volumétrico	0.2294	—	0.0580	25.02
Gravimétrico	0.2032	0.0576	—	24.40
Volumétrico	0.2500	—	0.602	24.08
Gravimétrico	0.1674	0.492	—	25.32
Volumétrico	0.1998	—	0.0492	24.84
Gravimétrico	0.1972	0.0588	—	25.60
Volumétrico	0.2378	—	0.0600	25.14
Gravimétrico	0.1888	0.0550	—	25.10
Volumétrico	0.1846	—	0.0465	25.19
Gravimétrico	0.2504	0.0694	—	23.88
Volumétrico	0.2582	—	0.0617	23.89
Gravimétrico	0.2000	0.584	—	25.12
Volumétrico	0.2000	—	0.0512	25.60
Gravimétrico	0.2000	0.061	—	26.29
Volumétrico	0.2000	—	0.0519	25.95
Gravimétrico	0.2000	0.0596	—	25.68
Volumétrico	0.2210	—	0.0562	25.43
Gravimétrico	0.1602	0.0456	—	24.53
Volumétrico	0.2592	—	0.0642	24.68
Gravimétrico	0.1524	0.0332	—	18.76
Volumétrico	0.1602	—	0.0301	18.78
Gravimétrico	0.2258	0.0616	—	22.18
Volumétrico	0.2308	—	0.0512	22.17
Gravimétrico	0.2436	0.0704	—	24.87
Volumétrico	0.3648	—	0.0895	24.54
Gravimétrico	0.2000	0.0542	—	23.35
Volumétrico	0.2000	—	0.0465	23.25

También da buenos resultados en el análisis de los mercuriales empleados en agricultura. En dos muestras de productos de la casa Dupont se obtuvieron los resultados siguientes:

	Contenido declarado	Encontrado
Semesan Bel	9.5 %Hg.	9.32 %Hg.
Semesan	19.0 „	18.34 „

BIBLIOGRAFIA

- (1) Organic Compounds of Mercury. Whitmore.
- (2) M. Francois. Chem. Abstr. 14, 2144 (1920).
- (3) Drugs and Galenics. Garrat.
- (4) J. J. T. Graham. Chem. Abstr. 24, 2402 (1930).
D. L. Tabern. Chem. Abstr. 26, 5875 (1932).
- (5) E. C. White. Journ. Am. Chem. Soc. 43, 3355 (1920).
E. C. Deal. Chem. Abstr. 27, 6527 (1934).
New and Nonofficial Remedies. 1939.
- (6) Cuanteo Volumétrico del Mercurio en Compuestos Orgánicos (tesis) H. Flores.
- (7) Précis de Chimie Analytique. G. Déniges.

SUMMARY

A quantitative analysis of Mercury in organic compounds containing halogens cannot be made by calcining with sulphuric acid, due to loss of Mercury through volatility of its halide.

I have developed a method for quick valuation of mercury using cyanargentometric volumetry on the oxidizing liquour with sulfuric acid and potassium permanganate. The mangannous ion interferes in this valuation, and I eliminate it, by precipitating mangannous phosphate in slightly ammoniacal medium. Mercury remains in solution as potassium iod-mercurate.