

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE Hg(II) EN MEDIO ACIDO CON LA 5,5-DIMETIL-1,3-CICLOHEXANODIONA DITIOSEMICARBAZONA

POR

A. SANCHEZ MISIEGO, N. MORENO DIAZ Y R. GARCIA-MONCO CARRA

Departamento de Química General. Facultad de Ciencias.
Universidad de Extremadura

Y

J. A. MUÑOZ LEYVA Y J. L. H. HIDALGO DE CISNEROS

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Cádiz

Recibido el 26 de noviembre de 1984

RESUMEN.—El monoclóhidrato de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona (DYDT-CIH) forma en medio ácido un complejo de estequiometría 1:1 con el mercurio(II). Se han estudiado las condiciones óptimas para la determinación potenciométrica de Hg(II) con DYDT-CIH utilizando un electrodo indicador de platino. Bajo estas condiciones se puede determinar Hg(II) entre 10^{-4} M y 10^{-3} M con elevada precisión ($\sigma = \pm 1,24 \times 10^{-3}$) y exactitud (0,22% para $P = 0,05$). También se ha estudiado la selectividad del método. Un estudio semejante con DYDT-ClO₄H no ha dado buenos resultados.

SUMMARY.—5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione bithiosemicarbazone monohydrochloride (DYDT-CIH) forms in acid medium a complex of stoichiometry 1:1 with mercury(II). The best conditions for the potentiometric determination of Hg(II) with DYDT-CIH by using a platinum electrode have been studied. Under the selected conditions, Hg(II) can be determined in the range 10^{-4} - 10^{-3} M, with high precision ($\sigma = \pm 1,24 \times 10^{-3}$) and accuracy (0,22%, $P = 0,05$). Also the selectivity is studied. Using DYDT-ClO₄H the method is not suitable.

INTRODUCCION

En los últimos años se ha avanzado considerablemente en el estudio de las tiosemicarbazonas como reactivos analíticos (1); pero su empleo se centra, fundamentalmente, en la determinación de iones metálicos, si bien también se han propuesto, con buenos resultados, para determinar ciertos aniones oxidantes (2-9), e incluso, de forma indirecta, compuestos orgánicos (6, 10, 11). En la mayor parte de los casos, las determinaciones propuestas son fotométricas, y, en menor número, gravimétricas.

La bibliografía de estos compuestos en relación con sus aplicaciones electroanalíticas es muy escasa, debido, quizás, a la complejidad de su comportamiento electroquímico dadas las posibles formas resonantes que pueden presentar en disolución. En relación con esta línea de estudio de las tiosemicarbazonas, se pueden citar los trabajos de Flect (12), que estudia la reducción polarográfica de 18 semicarbazonas, y de Sucha (13), que propone métodos polarográficos para determinar varios aldehídos y cetonas previa obtención de la correspondiente semicarbazona. Igualmente, se ha estudiado el comportamiento polarográfico de las tiosemicarbazonas del piridín-2-aldehído, piri-

dín-3-aldehído, diacetilmonoxima (14), isonicotín-aldehído, 1,4-benzoquinona guanilhidrazona, p-acetamidobenzaldehído (15) y el de algunos tiosemicarbazonatos metálicos, entre ellos el de Mn(II) con la tiosemicarbazona de la diacetilmonoxima (16), varios complejos de cobre (17-19) y algunos de níquel, cobalto y cadmio (19, 20). Por otra parte, M. R. Smyth y colaboradores (21) han realizado una revisión bibliográfica del comportamiento electroquímico de numerosos compuestos orgánicos con átomos de S en su molécula, que proporcionan en la mayoría de los casos ondas anódicas en el electrodo de gotas, atribuibles a la formación de complejos con Hg(II).

Por nuestra parte, en trabajos anteriores hemos descrito el comportamiento electroanalítico de dos ditiosemicarbazonas, el de la 1,3-ciclohexanodiona (22) y el de su derivado 5,5-dimetil (23), ambas en forma de clorhidrato. Con la última, se propuso una determinación amperométrica de Hg que resultó ser bastante selectiva y que se basa en la formación de un complejo 1:1 de gran estabilidad ($K_f = 10^{33.1}$), que se forma tanto a partir del clorhidrato como del perclorato del reactivo, en ambos casos muy soluble en agua.

El complejo citado, no sólo es muy estable, sino que

además su estequiometría está bien definida y se forma de manera reversible. Estas condiciones son adecuadas para que la reacción sirva de base a una valoración. Por ello en este trabajo se describe una determinación potenciométrica de Hg(II) con el mencionado reactivo. La determinación que se propone se realiza en medio ácido, con poco error y es bastante selectiva, lo que permite la determinación de mercurio en presencia de otros metales que frecuentemente le acompañan en las muestras.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Disoluciones del monoclóhidrato y del perclorato de la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona, preparadas a partir del correspondiente reactivo sintetizado con dimedona y tiosemicarbazida en medio HCl (24) ó HClO₄ (25).

Disolución de HgSO₄ 0,1009 M valorada complexométricamente con AEDT-Na₂ (26).

Los demás productos utilizados (disoluciones de cationes, ácidos, disoluciones reguladoras,...) fueron todos de calidad analítica.

Aparatos

Potenciómetros Crison Digit 74 con electrodo combinado de vidrio-calomelanos y Orion 701 A con electrodo de referencia Ag/ClAg.

Electrodos de punta de Pt.

Célula electrolítica Metrohm, termostataada.

Termostato Selecta.

RESULTADOS Y DISCUSION

Como se ha indicado, la 1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona forma un complejo muy estable con Hg(II) que sirvió de base a una determinación amperométrica del citado catión (23). En este trabajo se investiga la posibilidad de determinarlo potenciométricamente. Así, si en un vaso de precipitados de 250 ml se ponen 5 ml de disolución $2,5 \times 10^{-2}$ M de reactivo (como clorhidrato), 8 ml de HClO₄ del 70% y, después de diluir a 100 ml, se registra el potencial entre un electrodo de Pt y otro de Ag/ClAg a medida que se añaden porciones conocidas de disolución de Hg(II), se obtiene la curva de valoración mostrada en la Figura 1. En ella se observan dos saltos de potencial, prácticamente de la misma magnitud, que corresponden a relaciones molares 1:1 y 3:2 (cati: reactivo). De acuerdo con los trabajos citados, el primer salto corresponde a la formación del complejo mercúrico y el segundo a la formación de HgCl₂ con el Cl⁻ procedente del reactivo (cuando se utiliza el reactivo en forma de clorhidrato).

La optimización de las diferentes variables que influyen en la determinación se ha realizado preparando las muestras de manera similar a la descrita, fijando todas las variables menos la que se pretende estudiar, y tomando como criterios de optimización la facilidad y rapidez de valoración, la magnitud del salto de potencial en el punto final y la coincidencia del mismo con el punto de equivalencia.

Previamente se realizaron algunos ensayos acerca de cuál sería la naturaleza del electrodo indicador más adecuado para la detección del punto final; la atención se centró en el mercurio, en el platino y en la plata. De los tres, el que ofrece mejores resultados en cuanto a reproducibilidad y nitidez del salto es el de platino, circunstancia

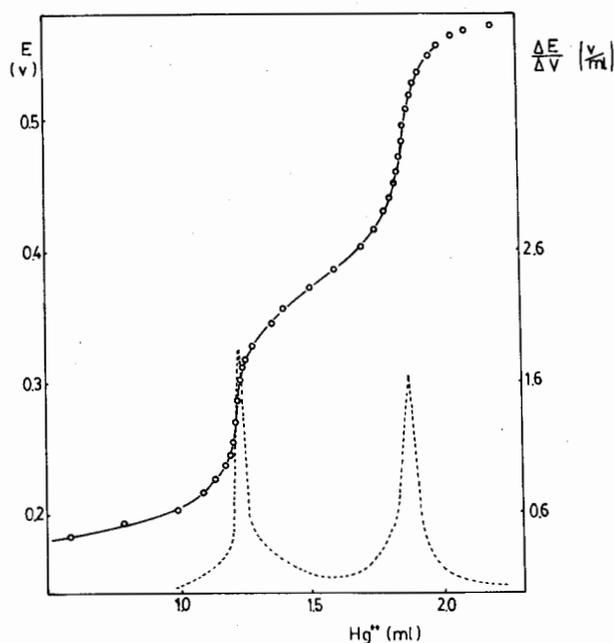


Figura 1

Valoración potenciométrica de DYDT.CIH con Hg(II).

por la cual todos los estudios posteriores se llevaron a cabo con dicho electrodo, a pesar de haberse demostrado que el reactivo se adsorbe parcialmente sobre este material. Del mismo modo, se comprobó experimentalmente que la valoración potenciométrica es factible operando en medio ácido y a intensidad de corriente nula.

Influencia de la acidez

El estudio de la influencia del pH se ha restringido a medios muy ácidos (con los que se favorece la máxima selectividad) utilizando H₂SO₄ ó HClO₄. Los resultados obtenidos siguiendo el procedimiento descrito se encuentran en la Tabla I e indican que, tanto la acidez como el

TABLA I

Influencia de la acidez en la valoración potenciométrica de DYDT.CIH con Hg(II). Puesto: 15,0 ml de DYDT.CIH $8,26 \times 10^{-3}$ M; $|Hg^{2+}| = 0,100$ M

Medio	V(ml)	Salto 1°		Salto 2°	
		V(ml)	$\frac{\Delta E(mv)}{\Delta V(ml)}$	V(ml)	$\frac{\Delta E(mv)}{\Delta V(ml)}$
ClO ₄ H	0,4 N	1,25	600	1,86	500
ClO ₄ H	0,8 N	1,25	550	1,86	870
ClO ₄ H	2,3 N	1,25	600	1,86	1700
ClO ₄ H	4,6 N	1,25	550	1,86	1400
SO ₄ H ₂	1,2 N	1,25	550	1,86	1200
SO ₄ H ₂	2,4 N	1,25	700	1,86	1200
SO ₄ H ₂	4,8 N	1,25	700	1,86	2900
SO ₄ H ₂	9,6	1,25	500	1,86	3500

TABLA II

Influencia de la concentración de DTD.CIH en su valoración con Hg(II). DYDT puesto: 0,124 mmoles; $|Hg^{2+}| = 0,100 M$

V total (ml)	DYDT.CIH (M)	Salto 1°		Salto 2°	
		V(ml)	$\frac{\Delta E(mv)}{\Delta V(ml)}$	V(ml)	$\frac{\Delta E(mv)}{\Delta V(ml)}$
10	$1,24 \times 10^{-2}$	1,25	600	1,86	1000
20	$6,20 \times 10^{-3}$	1,25	800	1,86	2000
30	$4,15 \times 10^{-3}$	1,25	800	1,86	1800
60	$2,07 \times 10^{-3}$	1,245	1000	1,86	1400
120	$1,03 \times 10^{-3}$	1,24	1200	1,86	1200
240	$5,2 \times 10^{-4}$	1,24	1200	1,86	1300
330	$3,8 \times 10^{-4}$	1,24	1700	1,86	1500
540	$2,3 \times 10^{-4}$	1,24	2100	1,86	650

tipo de ácido, no afectan al volumen consumido en cada salto de potencial, y que la magnitud del salto se favorece con H_2SO_4 (siendo máxima para concentraciones comprendidas entre 2,4 N y 4,8 N). También se observa que las cantidades de Hg(II) gastadas son ligeramente superiores a las esperadas teóricamente para el primer salto, y prácticamente coinciden con las calculadas para el segundo. Este fenómeno puede interpretarse sobre la base de que, como ya se comentó anteriormente, el reactivo queda en una pequeña parte adsorbido sobre el electrodo indicador, retrasando un poco la aparición del primer punto final; lógicamente, cuando se sigue añadiendo Hg(II), el electrodo se libera de esta contaminación y responde con su segundo salto de potencial en el momento adecuado.

Influencia de la concentración del reactivo

Para conocer cómo influye esta variable se han preparado varias muestras en las que la concentración inicial de reactivo se ha variado entre $1,25 \times 10^{-2} M$ y $2,3 \times 10^{-4} M$, si bien la cantidad del mismo se mantiene constante, así como la concentración de ácido que en todos los casos es H_2SO_4 3,0 N. Después se valoran con $HgSO_4$ 0,100 M desde una microbureta. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla II, en la que se observa que con la dilución aumenta la magnitud del primer salto y disminuyen las diferencias entre los volúmenes gastados y los teóricos. Por otra parte, la magnitud del segundo salto disminuye con la dilución, mientras que el volumen gastado permanece prácticamente constante.

Estos resultados pueden explicarse por un comportamiento errático del electrodo debido a dos causas. De una parte, a la precipitación de un complejo mercuríco. Así, la formación de precipitado se observa (después del primer salto de potencial) en muestras con concentración de reactivo superior a $10^{-3} M$, y se ve favorecida por la presencia de altas concentraciones de aniones (aparece antes en $HClO_4$ 6 M que 3 M) o con exceso de Hg(II). De otra, a la ya descrita parcial adsorción del reactivo sobre la superficie del electrodo hasta que se alcanza el primer punto final; antes de este momento de la valoración, la

adsorción aumenta con la concentración del reactivo, perturbando la percepción del punto final y disminuyendo la magnitud del salto; contrariamente, en el segundo punto final, en que la adsorción no se produce, la dilución del reactivo provoca, obviamente, la disminución del salto de potencial.

Influencia de la temperatura

Este estudio se realizó para confirmar la hipótesis relativa a la precipitación del complejo mercuríco cuando se opera con concentraciones superiores a $10^{-3} M$; a tal fin se prepararon varias muestras de 30 ml, todas ellas 2,4 N en H_2SO_4 y $4,13 \times 10^{-3} M$ en reactivo, valorándose a diferentes temperaturas con $HgSO_4$ 0,100 M desde una microbureta. Los resultados obtenidos, que se encuentran en la Tabla III, concuerdan con la hipótesis de una precipitación del complejo, pues al aumentar la temperatura (y posiblemente por tanto, la solubilidad del precipitado), el volumen gastado para el primer salto se aproxima al calculado teóricamente y, además, la magnitud del salto de potencial es mayor.

TABLA III

Influencia de la temperatura en la valoración potenciométrica de DYDT con Hg^{2+} . DYDT puesto: 0,124 mmoles; $|Hg^{2+}| = 0,100 M$

T ^a (°C)	Salto 1°		Salto 2°	
	V(ml)	$\frac{\Delta E(mv)}{\Delta V(ml)}$	V(ml)	$\frac{\Delta E(mv)}{\Delta V(ml)}$
11	1,25	450	1,86	1600
19	1,24	600	1,86	1600
30	1,24	700	1,86	1600
42	1,24	800	1,86	1600

Influencia del orden de adición

Para conocer esta influencia se han realizado varias valoraciones que esencialmente, pueden resumirse en dos. En la primera, desde un microbureta de 2 ml y cargada con HgSO_4 0,100 M, se valora una disolución con 100 ml de agua destilada, 8 ml de H_2SO_4 concentrado y 5,0 ml de disolución del reactivo de concentración $2,48 \times 10^{-2}$ M. En la segunda, se valora con disolución del reactivo $2,48 \times 10^{-2}$ M desde la bureta, una disolución con 1,00 ml de HgSO_4 0,100 M, 8,0 ml de H_2SO_4 concentrado y 100 ml de agua destilada. Los resultados que se obtienen en ambas valoraciones indican que, en la valoración directa (con el reactivo en la bureta), sólo se aprecia un salto de potencial pero corresponde a un volumen superior al esperado. Por el contrario, en la valoración inversa se observan dos saltos y resultados acordes con lo esperado, tal como se ha venido indicando a lo largo del trabajo. Estos resultados, que obligan a realizar la valoración en forma inversa, pueden explicarse admitiendo que la reacción antes del punto de equivalencia es como sigue:



que tiene lugar más lentamente que la reacción directa entre el reactivo y el Hg (II) libre.

Utilización del perclorato del reactivo

Con objeto de evitar la presencia de Cl^- y la perturbación que produce en la valoración directa, se han repetido algunas valoraciones utilizando el reactivo como perclorato, pues, aunque las propiedades de ambas formas son esencialmente las mismas (si bien la forma perclorato es algo más soluble en agua, etanol y otros), la influencia del anión acompañante es, en este caso, decisiva.

Las valoraciones se realizaron en H_2SO_4 2,4 N, tanto en forma inversa como directa, manteniendo las condiciones óptimas descritas en el uso del monoclóhidrato. En las valoraciones inversas se observa, inicialmente, un solo salto (aunque bastante alejado del punto de equivalencia); pero, en valoraciones sucesivas, el electrodo sufre alguna alteración modificándose la forma de la curva hasta hacer imposible determinar el punto final. En el caso más interesante de valorar Hg(II) con el reactivo desde la bureta, se observan curvas de valoración con dos saltos, de los que el segundo es muy reproducible, pero que no corresponden a estequiometrías definidas. Los resultados anteriores han obligado a desistir del empleo de esta forma del reactivo, si bien se han iniciado estudios más profundos al objeto de esclarecer los fenómenos aquí descritos de manera tan breve.

Estudio estadístico

Para determinar el error de la determinación de Hg(II) con el monoclóhidrato de la 5,5-dimetil-1,3-ciclihexanodiona ditiosemicarbazona, se han realizado 11 valoraciones siguiendo el procedimiento recomendado. De los resultados obtenidos se deduce que el porcentaje de error sobre el valor medio, para un límite de confianza del 95% es 0,22, siendo la desviación estándar de la media $\pm 1,24 \times 10^{-3}$.

TABLA IV

Efecto de algunas interferencias en la determinación potenciométrica de Hg^{2+} con DYDT.CIH

Máxima relación tolerable* Interferencia/ Hg^{2+}	Ión ensayado
50	SO_4^{2-} , NO_3^-
40	K(I)
20	Cit^{3-}
10	Ni(II), Zn(II), AEDT ⁺
4	Cd(II)
0,5	Cu(II), Ag(I), Br^-

(*) Esta relación, expresada en concentración molar, es aquélla que produce un error inferior al 1% en la determinación de Hg^{2+} .

Interferencias

El estudio de la influencia de otras especies en la determinación potenciométrica de Hg(II) se ha limitado a algunas de ellas que le acompañan con frecuencia. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla IV, e indican que la valoración es bastante selectiva.

PROCEDIMIENTO RECOMENDADO

En un vaso de precipitado de 500 ml se pone una cantidad perfectamente conocida de reactivo (como clóhidrato, bien pesado o en forma de un volumen conocido de disolución 10^{-2} M), de forma que al diluir a 250 ml quede con una concentración final inferior a 10^{-3} M, la cantidad adecuada de H_2SO_4 concentrado para alcanzar una concentración final 3 N, y se diluye a 250 ml con agua destilada. Después se valora a temperatura ambiente, con la disolución desconocida de Hg(II) dispuesta en una bureta. Los cálculos se realizan a partir del volumen consumido hasta el primer salto de potencial.

BIBLIOGRAFIA

- CANO PAVON, J. M.; PEREZ BENDITO, M. D. y VALCARCEL CASES, M.; *Quím. Anal.*, 1(2), 118 (1982).
- ROMAN CEBAS, M.; MUÑOZ LEYVA, J. A. y BERZAS NEVADO, J. J.; *An. Quím.*, 74, 620 (1978).
- Ibid*; *Ibid*, 74, 1075 (1978).
- Ibid*; *The Analyst*, 103, 963 (1978).
- MUÑOZ LEYVA, J. A.; MORENO DIAZ, N. y SANCHEZ MISIEGO, A.; *An. Quím.*, 78, 132 (1982).
- CALLEJON MOCHON, M. y MUÑOZ LEYVA, J. A.; *Anal. Chim. Acta*, 140, 271 (1982).
- Ibid*; XIX Reunion Bienal Real Soc. Españ. Quím., Com. 19.116, Santander, 1982.
- Ibid*; *The Analyst*, 109, 951 (1984).
- Ibid*; *Microchem. J.*, in press.
- Ibid*; IX Reun. de Espectoscopia, Com. EQ78, Salamanca-Coimbra, 1983.
- Ibid*; VI Encontro An. da Soc. Port. de Quím., Com. PC4, Aveiro, 1983.
- Flect, B.; *Anal. Chim. Acta*, 36, 304 (1968).
- SUCHA, L.; *Abt. Chem. Anal., Chem.-Technol. Hochsch., Prague. Czech.*, 3, 21 (1968) (C.A. vol. 72, 96449 p (1970)).
- GARCIA GIJON, E.; Tesis Doctoral, Univ. de Granada, 1973.

15. CHUFF, S. L.; RIUK, M. y VON STACKBERG, M.; *J. of Electroanal. Chem.*, 13, 10 (1972).
16. VALENTOVA, M. y SUCHA, L.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 37(1), 22 (1972).
17. TOROPOVA, V. F.; BUDNIKOV, G. K. y AMIRKLAKOVA, F. A.; *Zh. Obsch. Khim.* 42, 732 (1972).
18. *Ibid; Ibid*, 43(4), 711, (1973).
19. TOROPOVA, V. F.; BUDNIKOV, G. K.; AMIRKLAKOVA, F. A. y SHOPRON, M. V.; *Zh. Obsch. Khim.*, 44(2), 368 (1974).
20. BUDNIKOV, G. H.; IL'YASOV, A. V.; MOROZOV, V. I. y AMIRKLAKOVA, F. A.; *Ibid*, 44(11), 2524 (1974).
21. SMYTH, M. R. y SMYTH, W. F.; *The Analyst*, 103, 529 (1978).
22. SANCHEZ MISIEGO, A.; MORENO DIAZ, N. y MUÑOZ LEYVA, J. A.; *An. Quím.*, 78, 128 (1982).
23. *Ibid; Ibid*, 81, B, 108 (1985).
24. MORENO DIAZ DE LA RIVA, N.; *Tesis Doctoral*, Univ. de Extremadura, Badajoz, 1982.
25. GARCIA-MONCO CARRA, R. M.; *Tesis Doctoral*, Univ. de Extremadura, Badajoz, 1983.
26. WELCHER, F. J.; *"The Analytical uses of ethylenediamine tetracetic acid"*, Ed. Van Nostrand Co. Inc., 1965.