

UNIVERSIDAD NACIONAL

DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

"ACCION DEL NITRATO MERCURIOSO"

"SOBRE DIVERSOS CIANUROS METALICOS"

-----ooooo-----

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

EN FARMACIA Y BIOQUIMICA

Por Horacio Pérez

LA PLATA

AÑO 1946

Sr. Delegado Interventor

Srs. Profesores

Habiendo aprobado los cursos correspondientes de la carrera del Doctorado en Farmacia y Bioquímica, vengo a presentar el trabajo Final de Tesis, en cumplimiento de la reglamentación vigente.

En ella describo la parte teórica y experimental y discusión de las investigaciones realizadas sobre el tema "ACCION DEL NITRATO MERCURIOSO SOBRE DIVERSOS CIANUROS METALICOS"

El objeto del mismo es aportar una contribución al estudio de la interpretación del mecanismo de reacción del Nitrato Mercurioso sobre las sustancias denominadas "activas" como así mismo, explicar el Fundamento de la Técnica del Dr. Zeppi para investigar Halógeno y Nitrógeno en materia orgánica.

Finalmente dejo constancia de mi agradecimiento al Profesor Doctor Enrique V. Zeppi por sus consejos, indicaciones y apoyo prestado durante el desarrollo del presente trabajo.

-----0000000000000000-----

ACCION DEL NITRATO MERCURIOSO SOBRE DIVERSOS CIANUROS METALICOS

PLAN DE TRABAJO

I) Parte Teórica

Introducción. Revisión de estudios anteriores. Objeto.

II) Parte Experimental

- a) Acción del Nitrato Mercurioso sobre el Cianuro de Plata.
- b) Acción del Nitrato Mercurioso sobre el Cianuro de Plata.
- c) Comportamiento del Nitrato de Plata con el Cianuro de Hg.
- d) Acción del Nitrato Mercurioso sobre el Cianuro de Mercurio.
- e) Acción del Nitrato Mercurioso sobre el Cianuro de Mercurio.
- f) Generalización para otros Cianuros Metálicos.
- g) Técnica analítica de los productos de reacción.

III) Discusión

Observaciones y comparación de los resultados anteriores.
Fundamento de la Técnica del Dr. Zappi para investigar halógenos y nitrógeno en materia orgánica.

IV) Conclusiones

V) Bibliografía

-----0000000000-----

I) PARTE TEORICA

Introducción. Reseña de estudios anteriores. Objeto

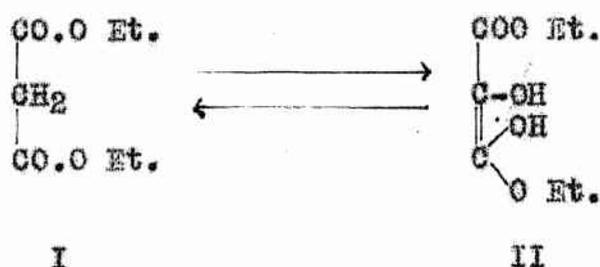
En 1931 (1), Zappi encuentra que el Nitrato Mercurioso, es un reactivo de la forma enólica, de un carácter más general que el cloruro férrico.

Las sustancias que contienen función enólica (-C(OH):CH-) libre, reducen la solución de Nitrato Mercurioso que deja depositar Hg metálico, muy dividido, con una velocidad que está en relación con la cantidad de forma enólica presente.

La misma reacción se observa también con las sustancias que poseen funciones iminoalcohol (-C(OH):NH-) tioimino-alcohol (-C(SH):NH-), isonitrilo (>C:NH), isonitro (CH₂:NO.OH) y también el doble enlace alílico (R-CH₂-CH:CH₂) o (R-CH₂-CH:CH-R) o con triple enlace acetilénico (R-C≡C-R).

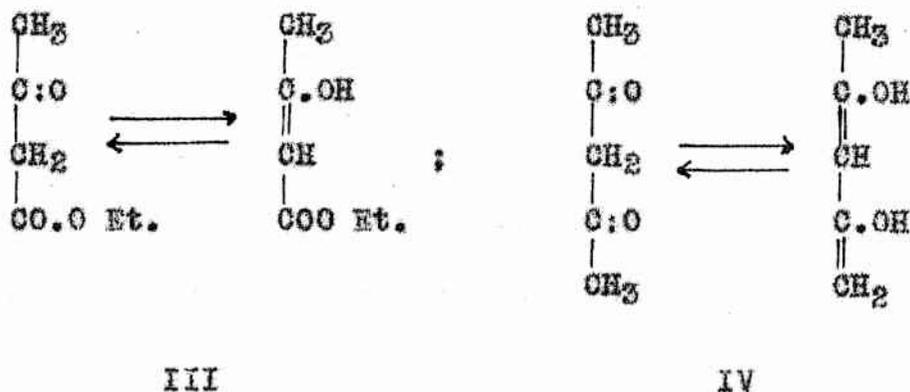
El conjunto de estas reacciones parece demostrar que el Nitrato Mercurioso es un reactivo general de pseudo-formas.

Así, el Malonato de Etilo reduce al Nitrato Mercurioso:



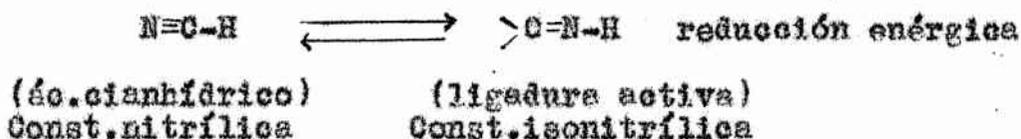
0,01% (Según Mayer).

El éster acetilacético (III) y la acetilacetona (IV) también reducen el Nitrato Mercurioso de una manera mucho más enérgica:



Entre otras cosas, establece que la precipitación de Hg de las soluciones de Nitrato Mercurioso, es producida además por algunas sustancias que contienen ligaduras no saturadas, que denomina "activas".

Así:



Admite que no existe mención en la bibliografía de una reacción de este género y sólo cita lo siguiente:

"Al través de una cita de Guareschi (Enciclopedia di Chimica t.8, p.360) vine a dar con una "observación" de Franz Jahn, Apotheker in Meisingen, aparecida en los primeros números de los Anales Liebig (1887, t.21, p.149) donde refiere que tratando de preparar un colirio prescrito por un médico cuyo nombre reserva prudentemente, compuesto de agua de laurel cerezo, Nitrato Mercurioso y agua de rosas, observa una incompatibilidad entre el H-C≡N y el Nitrato Mercurioso que produce la precipitación de Hg y llega así a elaborar un método "para medir la fuerza de un ácido prúsico" pesando la cantidad de Hg puesta en libertad por una determinada cantidad de agua de laurel cerezo".

Es la única referencia a una reacción análoga que Zappi, encontró en toda la literatura.

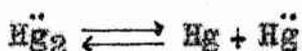
Zappi-Williams (2) (1932), estudian los espectros de absorción de formas normales y enólicas de algunos aldehídos y cetonas, deduciendo que la forma enólica existe en las soluciones de aldehídos y cetonas y reducen el Nitrato Mercurioso provocando separación de Hg metálico.

Zappi-Manini (3) (1934), establecen un método de diferenciación rápida del Cianuro de Plata en presencia de los halogenuros basándose en la interesante propiedad que presenta el Cianuro de Plata de ennegrecerse en contacto con la solución de Nitrato Mercurioso por precipitación del Hg metálico finamente dividido, en tanto que los halogenuros de Plata no se alteran.

Posteriormente Clark (4) (1936), resume dicho trabajo y preconiza el uso de este reactivo.

Ya en 1901, Abel (5), al referirse al estado de las sales mercuriosas en solución, establece que las mismas se encuentran en equilibrio entre los diversos grados de oxidación del mercurio y que tienden a descomponerse en mercurio y sal mercuríca.

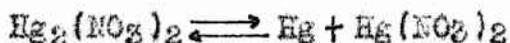
Abegg (6) (1905), representa ese estado de equilibrio por la ecuación:



admitiéndose un desplazamiento de la reacción hacia la derecha, cuando el ión $\text{Hg}^{\ddot{}}$ es introducido en un complejo suficientemente insoluble con lo cual se provoca la separación de mercurio metálico.

Zappi-Manini ultimamente (7) (1938), por analogía con los hechos citados y por las observaciones realizadas, establecen las causas que determinan la separación del Hg del Nitrato Mercurioso y formulan la hipótesis, que explica el mecanismo de la reacción entre el Nitrato Mercurioso y los enoles, llegando a las siguientes conclusiones:

"La propiedad que poseen los enoles y sustancias activas de reducir a Hg metálico la solución de Nitrato Mercurioso, puede ser explicada considerando el equilibrio siguiente:



Por su acción mercurizante el Nitrato Mercurioso da lugar a la formación de complejos poco solubles con los enoles y demás sustancias activas, por lo cual la reacción se desplaza hacia la derecha, con precipitación de Hg finamente dividido".

Este proceso cae dentro del fenómeno de "Mercurización" o "Mercuración".

En esa misma memoria (7 bis) se resumen todos los trabajos a que a dado lugar el denominado "Reactivo de Zappi".

Por nuestra parte, prosiguiendo con esas investigaciones hemos procedido a realizar un estudio, tratando de explicar el mecanismo de reacción entre el Nitrato Mercurioso y diversos Cianuros Metálicos, en particular Cianuro de Plata y Cianuro de Mercurio, para ver si la hipótesis formulada anteriormente también nos explica dicho mecanismo.

Los datos experimentales reunidos en esta tesis, parecen justificar tal generalización, con la salvedad que en el caso de los Cianuros Metálicos, en lugar de complejos, se forman sales dobles mercuríicas cristalizadas, que rompen el equilibrio y se provoca la separación de Hg, el cual precipita finamente dividido.

Fué posible obtener al estado puro y cristalino dichas sales dobles que pudieron ser analizadas confirmando su composición.

Conociendo el mecanismo de esta reacción y sabiendo que el Nitrato Mercurioso no reacciona con los halogenuros de Plata, quedaría explicado el fundamento de la técnica Zappi, para investigar halógenos y nitrógeno en materia orgánica.

---000000000---

II) PARTE EXPERIMENTAL

ACCION COMPARADA DE LOS NITRATOS MERCURIOSOS Y MERCURICOS SOBRE EL CIANURO DE PLATA

Preparación del Nitrato Mercurioso "Reactivo Zappi"

Se disuelven 20 gramos de Nitrato Mercurioso puro Merck, en 90 centímetros cúbicos de agua destilada adicionada de 10 centímetros cúbicos de ácido nítrico concentrado.

Se conserva la solución en frascos color caramelo que contienen unas gotas de Hg para evitar la oxidación a sal mercurica.

Preparación del Cianuro de Plata (8)

39,55 gramos de AgNO_3 puro, se disuelven en 500 centímetros cúbicos de agua destilada y se vierten en esta solución 15 gramos de KCN disuelto en 500 centímetros cúbicos de agua, agitando hasta que el precipitado se separa aglomerado y el líquido que lo cubre aparece claro.

Como que el KCN no es casi nunca al 100%, se encuentra todavía algo de AgNO_3 en disolución. Se añade todavía cuidadosamente algo de solución de KCN mientras se produce separación o enturbiamiento lechoso.

Una vez precipitado se filtra por Buchner y se lava bien con agua destilada, hasta que el agua de lavaje sea neutra al tornasol.

La precipitación del AgNO_3 es preferible realizarla a la oscuridad, luz roja o bien con luz que haya atravesado un vidrio de color pardo, a fin de evitar que el AgNO_3 precipitado se coloree.

a) Acción del Nitrato Mercurioso sobre el Cianuro de Plata

Para estudiar la acción del Nitrato Mercurioso sobre el Cianuro de Plata llevamos a cabo los siguientes ensayos:

Ensayo I

Se coloca en el fondo de un tubo de ensayo, una pequeña porción del precipitado de AgCN húmedo o seco, obtenido según técnica indicada (Pág. 7), se añaden unos centímetros cúbicos de solución de Nitrato Mercurioso e inmediatamente el precipitado de AgCN se ennegrece al precipitar Hg .

Si se lava el precipitado con ácido nítrico al 1/4, ligeramente en caliente, se separa todo el Hg precipitado, pudiendo caracterizarlo en el líquido de lavado separado por decantación.

Igualmente ocurre si se lava el precipitado con ácido nítrico diluido y en frío, pero dejando el precipitado más tiempo.

Si al precipitado lavado se añade nuevamente solución de Nitrato Mercurioso, vuelve a precipitar Hg, y lo mismo si se repite la reacción sobre el precipitado nuevamente lavado.

Calentando a ebullición, todo se disuelve quedando una solución límpida, que por enfriamiento deja separar cristales incoloros, que al tiempo emnegrecen.

Separando estos cristales, se comprueba que son solubles en agua y acusan reacciones para Ag, Hg y CN- .

De este ensayo podemos deducir lo siguiente:

a) El AgCN húmedo o seco, tiene la propiedad de separar Hg metálico finamente dividido, de la solución de Nitrato Mercurioso.

b) El AgCN lavado con ácido nítrico diluido, después de haber precipitado Hg sobre el mismo, nuevamente reacciona con el Nitrato Mercurioso, no quedando por consiguiente "inactivado".

c) La reacción se completa, al formarse una sustancia cristalina, la cual debe ser compleja, pues acusa reacciones para Ag, Hg y CN- .

Esta propiedad que posee el AgCN de separar Hg metálico del Nitrato Mercurioso ya fué señalada por Zappi-Manini, Jahn, Fr. Wollschlaeger, E. Clarek, etc. (9)

En base a las observaciones del ensayo (I), repetimos la reacción pero con mayores cantidades de reactivos, para así obtener mayor cantidad del producto de reacción, con lo cual po-

dríamos averiguar su composición y orientarnos en cuanto al mecanismo de la reacción.

Ensayo II Con mayores cantidades de Reactivos

5 gramos de AgCN seco, se tratan con 100 centímetros cúbicos de la solución de Nitrato Mercurioso (Pág.7). El AgCN se vuelve negro se calienta entonces la solución a ebullición con lo cual la solución mercuriosa, disuelve el Hg y posteriormente el resto de AgCN , quedando solución límpida que se filtra por Buchner.

El líquido filtrado deja separar un precipitado blanco cristalino, que se pasa todo a un frasco Erlenmeyer, se redissuelve en el mismo líquido y se deja para cristalizar.

Se obtiene un precipitado cristalino que se separa a la trompa, se lava con alcohol y éter y se seca a calor suave.

Propiedades de la sustancia cristalina

El precipitado cristalino es soluble en agua dando solución algo opalescente. No precipita con NaOH al 10% ni con KI . Con ácido clorhídrico diluido dá precipitado blanco caseoso de AgCl , desprende HCN en caliente y el líquido que sobrenada da color y precipitado rojo de HgI_2 con solución de Ioduro de Potasio.

Al purificarlo en alcohol etílico, en parte se descompone, separándose un polvo grisáceo y escaso precipitado cristalino (agujas incoloras) que empiezan a fundir a 110°C , presentando fusión neta a 195°C . con descomposición.

Soluble en agua, dando solución opalescente que no precipita con NaOH al 10%, por el contrario se aclara. Con HCl precipita AgCl blanco caseoso, desprende HCN en caliente y el líquido que sobrenada separado por decantación, reacciona con KI dando color y precipitado rojo de HgI₂.

Calentando una pequeña porción del precipitado cristalino, en tubo de ensayo, primero ennegrece, luego se ablanda y desprende gas que arde con llama purpúrea, quedando Hg en las paredes del tubo (Reacción de (CN)₂).

La solución alcohólica con el tiempo se descompone dejando un residuo negro. Tratando directamente la solución con KI da coloración amarilla y enturbiamiento.

No reacciona más con el AgNO₃.

Las reacciones cualitativas anteriores, nos revelan que la sustancia cristalina obtenida, contiene: Ag fácilmente reconocible por HCl y Hg el cual reacciona con KI dando HgI₂, sólo después del tratamiento de la sustancia con ácido clorhídrico en caliente, sin duda al pasar a HgCl₂.

Además el grupo OH- que se revela presente en la sustancia, debe tener unión no iónica, pues no se observa reacción con el AgNO₃.

Preparación del producto (I)

Se procedió a repetir el ensayo anterior pero con menor cantidad de Nitrato Mercurioso.

5 gramos de Cianuro de Plata seco, más 50 centímetros cúbicos de solución de Nitrato Mercurioso al 5%. Se diluyó todo con 100 centímetros cúbicos de agua destilada, añadiendo una pequeña cantidad de Nitrato Mercurioso cristalizado y unos centímetros cúbicos de ácido nítrico concentrado.

Primero el AgCN se vuelve negro, luego por calentamiento en el mismo reactivo todo se disuelve. Se filtra a la trompa y se deja para cristalizar. A las 24 horas cristales tabulares (Producto I), blancos brillantes, de 1-2 centímetros de longitud. Se separan por filtración, se lavan con éter etílico y se desecan a calor suave.

Propiedades Producto (1)

El producto (I) obtenido anteriormente está constituido por cristales solubles en agua, dando solución opalescente.

Con NaOH al 10% no reacciona, por el contrario la solución de los mismos se aclara. Con KI al 2% no precipita, dando sólo coloración amarillenta con opalescencia. Con HCl diluido se obtiene precipitado blanco caseoso de AgCl y olor a HCN , el líquido decantado reacciona con solución de KI al 2% dando color y precipitado rojo de HgI_2 .

Calentando unos cristales en un tubo de ensayo a la llama directa, primero se ablandan, funden y arden con llama purpúrea, dejando como residuo Ag y Hg en las paredes. (Reacción del $(\text{CN})_2$).

Análisis Producto (I)

Sustancia 0,1536 gra. (0,0252 Ag; hallado.....Ag% 22,91
(0,0792 HgS; hallado.....Hg% 44,27

Sustancia 0,1994 gra. (0,0458 Ag; hallado.....Ag% 22,97
(0,1040 HgS; hallado.....Hg% 44,67

Calculado para : $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ag% 23,53
(Hg% 43,75

---ooo000ooo---

b) Acción del Nitrato Mercurico sobre el Cianuro de Plata

Preparación de la solución de Nitrato Mercurico

Se preparó con la misma concentración que para la solución de Nitrato Mercurioso y agregado de HNO_3 .

Preparación del Producto (II)

3 gramos de AgCN seco, se tratan con 30 centímetros cúbicos de solución de Nitrato Mercurico, no observándose ningún cambio en el precipitado de AgCN .

Se calienta a ebullición. La solución mercurica disuelve completamente al AgCN , quedando una solución límpida, que por enfriamiento deja separar una masa cristalina. Se filtra a la trompa, se lava ligeramente con agua fría y finalmente con alcohol, se seca a calor suave.

Propiedades del Producto (II)

Sustancia blanca cristalina, soluble en agua dando solución opalescente que no precipita con HONa , por el contrario se aclara. No precipita con KI , dando coloración amarillenta y enturbiamiento. Con HCl diluido reacciona dando precipitado blanco caseoso de AgCl , desprende HCN y en el líquido decantado reacciona el Hg con KI dando HgI_2 .

Se recrystaliza la sustancia anterior en agua nítrica, obteniéndose finos cristales que acusan las mismas reacciones anteriores. Calentando directamente unos cristales en un tubo de ensayo, se ablandan, funden y desprenden gases que arden con llama purpúrea quedando como residuo Ag y Hg en las paredes. (Reacción del $(\text{CN})_2$).

Análisis Producto (II)

Sustancia 0,0566 grs. { (0,0134 Ag; hallado.....Ag% 23,67
(0,0300 HgS; hallado.....Hg% 44,16

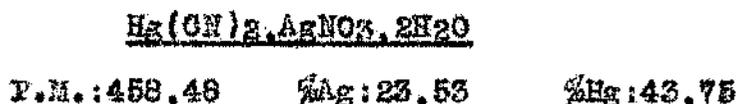
Sustancia 0,1960 grs. { (0,0456 Ag; hallado.....Ag% 23,62
(0,0984 HgS; hallado.....Hg% 43,52

Calculado para : $\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{AgNO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ { (Ag% 23,53
(Hg% 43,75

---ooo000ooo---

c) Comportamiento del Nitrato de Plata con el
Cianuro de Mercurio

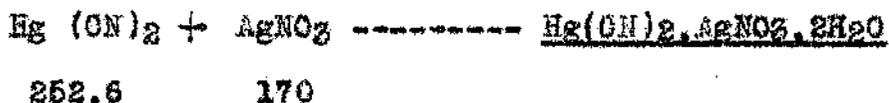
Treadwell (10) refiriéndose al comportamiento del $HgCy_2$, admite que el $HgCy_2$ no es precipitado por el $AgNO_3$ sino que se combina con esta sal formando una sal doble fácilmente soluble, a la cual asigna la siguiente fórmula:



Si comparamos estos datos analíticos teóricos, con los obtenidos al analizar los productos cristalinos (I y II), podemos apreciar la correspondencia de los resultados.

Esta observación nos condujo a preparar la sal doble indicada por Treadwell; para poder identificarla con las sustancias cristalinas I y II que obtuvimos.

Técnica seguida para obtener la sal doble (Producto III)



Se disuelven 8,5 gramos (5 veces la 1/100 de mol/) de Nitrato de Plata cristalizado en 50 centímetros cúbicos de agua destilada y 12,5 gramos de Cianuro de Mercurio cristalizado en 100 centímetros cúbicos de agua destilada en ebullición. Se añade sobre la solución de Cianuro de Mercurio aún caliente, la solución de Nitrato de Plata.

Hay enturbiamiento y precipitado blanco, se agrega entonces unos 5 centímetros cúbicos de ácido nítrico concentrado y todo se calienta a la ebullición. La solución queda completamente limpia y se deja para cristalizar.

A las 24 horas se han separado cristales tabulares blancos brillantes de 3-4 centímetros de longitud, que se separan por filtración, se lavan con éter etílico y se secan a calor suave. (Fig. I)

Propiedades de la sal doble (Producto III)

Cristales solubles en agua dando solución algo opalescente, que con NaOH al 10% no precipita, por el contrario se aclara. Con KI se observa coloración amarillenta y enturbiamiento. Con HCl da precipitado blanco caseoso de AgCl, desprende HCN y el líquido decantado reacciona con KI dando coloración y precipitado rojo de HgI₂.

Calentando unos cristales en tubo de ensayo, se ablandan, funden y desprenden gas cianógeno que arde con llama purpúrea, quedando en el fondo del tubo Ag metálica y en las paredes Hg. (Reacción de (CN)₂)



Análisis sal doble (Producto III)

Sustancia 0,1998 grs. { (0,0606 AgCl; hallado Ag%.....22,82
(Gooch)

Sustancia 0,2030 grs. { (0,0468 Ag; hallado Ag%.....23,05
(0,1030 HgS; hallado Hg%.....43,34

Sustancia 0,2294 grs. { (0,0536 Ag; hallado Ag%.....23,36
(0,1120 HgS; hallado Hg%.....42,06

Calculado para : $\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{AgNO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ (Ag%.....23,53
(Hg%.....43,75

---oo0000oo---

Comparación de resultados

Comparando los porcentajes encontrados de Plata y Mercurio, con los teóricos admitidos para la sal doble indicada, vemos que se corresponden, además las reacciones cualitativas nos indican que la Plata es más ionógena que el Mercurio y CN^- .

A su vez, si comparamos los productos I y II, (cuadro 1), con la sal doble obtenida, vemos que se corresponden.

Cuadro 1

<u>Sustancias</u>	<u>%Ag</u>	<u>%Hg</u>	<u>Propiedades</u>
Sal doble <u>$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</u> (Teórico)	23,53	43,75	-----
Sal doble Producto III (Encontrado)	23,05 23,36 22,82	43,34 42,06	Cristales solubles en agua, dando solución que con HCl ppta. AgCl , desprende HCN y el filtrado da con KI coloración y ppta. rojo de HgI_2 . Reacción de $(\text{CN})_2$ positiva.
Producto I (Encontrado)	22,91 22,97	44,27 44,67	Idem
Producto II (Encontrado)	23,67 23,62	44,16 43,52	Idem

Del cuadro anterior podemos deducir:

que el producto final de la acción del Nitrato Mercurioso sobre el AgCN (Producto I), es el mismo que se obtiene al reaccionar el Nitrato Mercúrico sobre el AgCN (Producto II), los que se identifican a la sal doble obtenida (Producto III), al reaccionar el Nitrato de Plata con el $Hg(CN)_2$ de fórmula: $Hg(CN)_2, AgNO_3, 2H_2O$.

Técnica analítica de los productos de reacción

Aprovechando la propiedad señalada que presenta la sal doble estudiada, de precipitar Ag con HCl y de solubilizarse el Hg al estado de $HgCl_2$. Se siguió la siguiente técnica de dosaje:

1a) Determinación de Ag.

Se disuelve la cantidad de sustancia indicada en los respectivos análisis, en 100-150 centímetros cúbicos de agua destilada en caliente a ebullición, se añade HCl diluido (10 cc. HCl concentrado y 90 cc. agua destilada), hasta que no se produce más precipitado, se hierve algunos minutos y se deja depositar el AgCl. Se opera bajo campana por el desprendimiento de HCN.

A las 24 horas se filtra el precipitado por filtro ordinario, se lava bien debido a la propiedad que posee el AgCl de apoderarse del $HgCl_2$ (11), guardando el líquido para determinar Hg.

Todo el contenido del filtro se pasa directamente sin desecar a un crisol de porcelana previamente tarado, se calienta suavemente y se va aumentando la temperatura hasta que comienza a quemar el papel de filtro, entonces se empieza la calcinación, al mismo tiempo que se ayuda a reducir el AgCl a Ag metálica mediante la llama de otro mechero Bunsen, haciendo que el cono obscuro de la misma, entre en contacto con el residuo, para que lleguen gases sin quemar pues el hidrógeno carbonado reduce el AgCl (12).

Se deja enfriar el crisol con la Ag en desecador con CaCl_2 y finalmente se pesa.

La reducción del AgCl es total y resulta en estas condiciones muy cómoda, quedando como residuo la Ag , a veces como una masa porosa blanca clara, a veces gris mate.

2ª) Determinación de Hg.

En el líquido filtrado que guardamos se precipita el Hg como HgS , mediante la corriente de H_2S , se pesa el HgS previo lavado con agua, alcohol y desecación a 105°C .

Comentarios

Mediante la técnica analítica practicada, la separación y dosaje de Ag y Hg de la sal doble, resultó muy sencilla.

Respecto al dosaje de Ag nos parece muy práctico y exacto. En efecto, en las condiciones indicadas podemos recuperar cuantitativamente la Ag, como puede verse en los datos analíticos señalados a continuación, de ensayos realizados para verificar la exactitud del método.

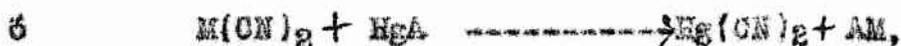
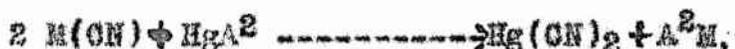
Preparamos soluciones de Nitrato de Plata, precipitamos la Ag como Cloruro de Plata, y se redujo este último a Ag metálica según técnica indicada:

AgNO ₃ crist. Pro-Anal.: 0,170 grs.	(0,1090 Ag, hallado Ag% 64,11 (0,1080 Ag, teórico Ag% 63,53
AgNO ₃ crist. Pro-Anal.: 0,310 grs.	(0,1976 Ag, hallado Ag% 63,74 (0,1969 Ag, teórico Ag% 63,53
AgNO ₃ crist. Pro-Anal.: 0,340 grs.	(0,2132 Ag, hallado Ag% 62,70 (0,2160 Ag, teórico Ag% 63,53

Por otra parte puede verse en los datos analíticos (Producto III), la correspondencia de los resultados entre los porcentajes de Ag hallados pesando el Cloruro de Plata en Gooch y como Ag metálica obtenida según nuestra técnica.

DISCUSION

P. Pascal (13), al ocuparse del comportamiento del Cianuro de Mercurio frente a sales metálicas diversas en solución acuosa, admite que no reaccionan jamás según el modo de la doble descomposición, lo cual es una consecuencia de que el $Hg(CN)_2$ es un complejo perfecto, cuyo grado de ionización es prácticamente nulo. Se forma en general en estas mezclas compuestos de adición cristalizados. Estas mismas sales dobles cristalizan también en las mezclas de soluciones acuosas de una sal mercuríca y de un cianuro metálico, siendo en estos casos la formación, precedida de la doble descomposición total siguiente:



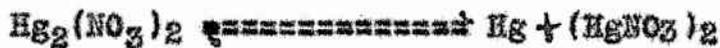
(etc. según los tipos de sales mezcladas), de suerte que este segundo modo de formación de sales dobles no es en el fondo nunca diferente del primero.

En general son sales hidratadas cuyo tenor en agua nunca es conocido con certeza.

En consecuencia al considerar la reacción entre el $AgCN$ y $Hg_2(NO_3)_2$ y existiendo en las soluciones de $Hg_2(NO_3)_2$ (14), sal mercuríca, ésta podrá combinarse con

el AgCN para dar una sal doble cristalizable, con lo cual el equilibrio se rompe, separándose Hg finamente dividido.

Tendríamos que admitir entonces el siguiente mecanismo de reacción: el nitrato mercurioso se encuentra en equilibrio expresado por la siguiente ecuación:



Por su acción mercurizante la porción nitrato mercurioso actúa sobre la sustancia activa, en este caso AgCN, para dar lugar, de acuerdo con Pascal y con nuestros resultados, a una sal doble cristalizada, lo que provoca el desplazamiento de la reacción hacia la derecha y la separación de mercurio metálico para restablecer el equilibrio.



Los datos experimentales parecen confirmar esta interpretación, desde el momento que se obtiene la misma sal doble indicada, tanto a partir de la solución de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ como de la solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

---oooooo---

ACCION COMPARADA DE LOS NITRATOS MERCURIOSO Y MERCURICO
SOBRE EL CIANURO MERCURICO

El comportamiento del AgCN con los Nitratos Mercurioso y Mercurico que acabamos de ver, nos permite clasificar el AgCN entre las sustancias denominadas "activas", Zeppi (Loc.cit.), que tienen ligaduras no saturadas:



En las mismas condiciones hemos ensayado el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ para ver si actúa con el Nitrato Mercurioso y poder apreciar su actividad comparativamente con el AgCN.

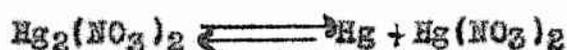
Es interesante recordar que Prussia (15), al hacer actuar cianuro de Hg y Nitrato Mercurico, llega a la sal doble $\text{Hg}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ con 69,44% de Hg.

Esta sal doble según Prussia es un polvo blanco cristalino, muy soluble en el agua, de la cual se separa por lenta evaporación en forma de láminas rómbicas. Es un compuesto fácilmente alterable por el calor, que aparentemente se descompone en alcohol etílico, no así en alcohol metílico. La solución acuosa tratada con KOH ó Na_2CO_3 se descompone.

Por nuestra parte, al hacer actuar la solución de Nitrato Mercurioso sobre una solución de Cianuro de Mercurio, se observa separación de Hg metálico finamente dividido, lo cual, se evidencia mas si se calienta suavemente.

Si sobre un cristal de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ se hace actuar el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, a las 24 horas se observa que ha tomado color negro-grisáceo.

Esta separación de Hg metálico que no es tan sensible como en el caso del AgCN , podemos admitir que la misma tiene lugar como en el caso anterior, al romperse el equilibrio:



La porción Nitrato Mercurioso actuaría también sobre el HgCy_2 dando lugar a una sal doble, lo que provoca el desplazamiento de la reacción hacia la derecha y la separación de Hg metálico para restablecer el equilibrio:



Hg%: 69,44

Si las cosas ocurren así, debe lograrse la formación de la misma sal doble empleando, indistintamente una solución mercuriosa o una solución mercuríca.

Los datos experimentales que se detallan a continuación, confirman la formación de la sal doble, tanto a partir de la solución de Nitrato Mercurioso como de la solución de Nitrato Mercurico.

a) Acción del Nitrato Mercurioso sobre el Cianuro de Hg

Preparación Producto IV

A una solución de 2,5 gramos de cianuro de mercurio en mas o menos 20 centímetros cúbicos de agua destilada, se añade una solución de 5,2 gramos de Nitrato Mercurioso disuelto en 40 centímetros cúbicos de agua destilada conteniendo 1 centímetro cúbico de HNO_3 concentrado.

Al momento se observa un precipitado gris de Hg. finamente dividido que se intensifica por un calentamiento suave. Se eleva la temperatura hasta la ebullición y se deja la solución en reposo por 48 horas.

Después de ese tiempo se filtra para separar el resto de mercurio que se caracteriza y el líquido se concentra hasta que se separa un producto blanco cristalino constituido por laminillas brillantes que finalmente cueja en una masa blanca cristalina. Se separa por filtración, se lava ligeramente y se seca en desecador con H_2SO_4 .

Propiedades

Sustancia blanca cristalina, muy soluble en agua que por lenta evaporación separa laminillas brillantes,

facilmente alterable por el calor, en solución acuosa calentada a ebullición deposita Hg metálico, siendo interesante hacer notar que en medio nítrico tal alteración parece no ocurrir. Con alcohol etílico aparentemente se descompone, no así con el alcohol metílico.

La solución acuosa tratada con KOH ó Na_2CO_3 se descompone.

Calentando la sustancia en tubo de ensayo funden y desprenden gas cianógeno que arde y en las paredes queda Hg (Reacción $(\text{CN})_2$ positiva).

Análisis

Sust. 0,254 grs; 0,1996 grs. HgS; hallado Hg%: 67,75

T.M.: 69,11%

Sust. 0,271 grs; 0,2220 grs. HgS; hallado Hg%: 70,47

Calculado para $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: Hg%: 69,44

Técnica analítica

Se disuelve la sustancia en 100 centímetros cúbicos de agua destilada y en medio acidificado con HCl, se precipita con corriente de H₂S previo lavado con agua, alcohol y desecado a 100-105°C.

e) Acción del Nitrato Mercurico sobre el Cianuro de Mercurio.

Preparación Producto V

2,5 gramos de Cianuro de Mercurio en 40 centímetros cúbicos de agua fueron disueltos y 3,2 gramos de Nitrato Mercurico en 20 centímetros cúbicos de agua conteniendo 1 centímetro cúbico de HNO_3 concentrado.

Se añade la solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ sobre el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ no observándose separación de Hg. Se filtra igualmente y se calienta a ebullición, concentrándose hasta que por enfriamiento se separa una masa cristalina constituida por laminillas blancas brillantes. Se seca a baño suave.

Propiedades

Sustancia blanca cristalina, constituida por laminillas brillantes, muy solubles en agua, que se altera facilmente por ebullición, no ocurriendo esto en medio nítrico.

Con alcohol etílico aparentemente se descompone, no así con el alcohol metílico.

La solución acuosa tratada con KOH ó Na_2CO_3 se descompone.

Calentando las laminillas en tubo de ensayo, funden y desprenden gas cianógeno que arde con llama purpúrea y queda en las paredes Hg.(Reacción de $(CN)_2$).

Análisis

Dosaje de Hg como HgS según el método indicado anteriormente.

Sust. 0,1800 grs:HgS, 0,1428 grs.:hallado Hg% :68,33

Sust. 0,1504 grs:HgS, 0,1216 grs.:hallado Hg% :69,14

Calculado para Hg(CN)₂.Hg(NO₂)₂ : Hg% :69,44

Comparación de resultados

Los datos experimentales anteriores nos hacen ver que tanto, la solución de Nitrato Mercurioso como la de Nitrato Mercuríico, en las condiciones indicadas, conducen a un compuesto cuyo porcentaje de Hg es practicamente el mismo (Cuadro II), correspondiendo tambien al compuesto obtenido por Prussia al que se asigna la composición siguiente:Hg(CN)₂.Hg(NO₂)₂.

Ademas las propiedades estudiadas se corresponden.

Cuadro II

<u>Sustancias</u>	<u>% Hg</u>	<u>Propiedades</u>
Sal doble $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (Teórico)	69,44	-----
Sal doble Prüssia (1898) (Encontrado)	69,30 69,44	Polvo blanco cristalino muy soluble en agua. Facilmente alterable por calor. Se descompone por Na_2CO_3 y KOH . Se descompone por el alcohol etílico.
Producto IV (Encontrado)	67,75 70,47	Idem
Producto V (Encontrado)	68,33 69,14	Idem

-----ooo0000ooo-----

f) Generalización para otros cianuros metálicos

En el deseo de generalizar esta interesante reacción, se ensayaron otros cianuros metálicos simples y complejos, tomando como base en el primer caso los metales de los grupos I y II de la tabla de Mendelejeff. El cuadro siguiente resume los resultados obtenidos:

Cianuros Metálicos (Simples)	Reacción con $Hg_2(NO_3)_2$
NaCN KCN HCN	Positiva
CuCN	Positiva
AgCN	Positiva
AuCN	Positiva
Zn(CN) ₂	Positiva
Cd(CN) ₂	Positiva
Hg(CN) ₂	Positiva
Cianuros complejos	Directamente y previa Acidificación con HCl
K ₃ Fe(CN) ₆	Negativa
K ₄ Fe(CN) ₆	Negativa
Na ₂ Fe(CN) ₅ NO	Negativa

Los cianuros de Cu, Zn y Cd se prepararon por doble descomposición de los sulfatos respectivos con KCN, evitando exceso de este último., y se lavaron bien antes de realizar la reacción.

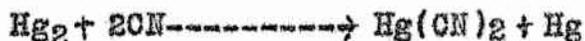
El (CN)Au se preparó a partir de AuCl₃ y KCN evitando exceso de este reactivo.

Técnica de la reacción

Después de haber lavado bien con agua, sobre el mismo embudo donde se filtraron los cianuros obtenidos en algunos casos, o en otros casos colocando en el fondo de un tubo de ensayo y agregando Hg₂(NO₃)₂ se pudo apreciar la separación de Hg.

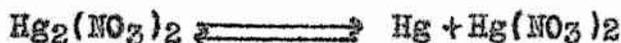
Discusión sobre el cuadro anterior

Treadweall (16), al considerar la reacción entre el Hg₂(NO₃)₂ y cianuros alcalinos (HCN) admite:



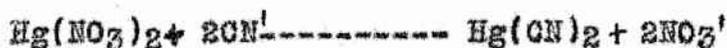
formándose un precipitado gris de Hg metálico.

También podemos explicar, en este caso, que el mecanismo de reacción se cumple así:



La porción $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ es el que reacciona para dar el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ el que ya dijimos es un complejo (pág.23) en consecuencia la reacción se desplaza hacia la derecha.

En efecto, Treadweall (17), establece que al reaccionar un cianuro alcalino con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ se obtiene $\text{Hg}(\text{CN})_2$:



Vemos pues que tanto a partir de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, como de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ se llega al mismo compuesto $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Del cuadro anterior deducimos que los cianuros simples de los metales ensayados, reaccionan en mayor o menor grado con el $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ separando Hg, no ocurriendo lo mismo con los cianuros complejos que se manifiestan "inertes".-

-----ooo0000ooo-----

FUNDAMENTO DE LA TECNICA ZAPPI PARA INVESTIGAR HALOGENOS
Y NITROGENO EN MATERIA ORGANICA

En su último tratado de Química Orgánica (18), el Dr. Zappi al ocuparse del método de Lassaigne hace interesantes observaciones, estableciendo que al investigar halógenos en las sustancias orgánicas nitrogenadas, puede haber error, por tomar como halogenuro al Cianuro de Plata.

Cuando se hierve la solución acidificada para eliminar el HCN formado, éste no llega a desprenderse totalmente y reacciona luego con el AgNO_3 dando un precipitado blanco que puede confundirse con un halogenuro de Ag; además si la ebullición se prolonga demasiado, se podrían eliminar también los hidrácidos que son volátiles y arratables por el vapor de agua.

Para evitar entonces tales causas de error, establece la conveniencia de verificar la composición del precipitado argéntico.

La técnica a seguir, tiene por fundamento la propiedad de hemos estudiado del AgCN de ennegrecerse en contacto con la solución de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, por precipitación de Hg metálico finamente dividido, en tanto que los halogenuros de Ag no se alteran, propiedad ya señalada

por Zappi-Manini (19), y utilizada para diferenciar rápidamente los haluros de Ag del cianuro de Ag por Clark (20).

Nosotros hemos modificado ligeramente la técnica Zappi, procediendo de la siguiente manera:

El filtrado de la reacción de Lassaigne, se acidula con ácido nítrico y se le agrega solución de Nitrato de Plata al 3-5%, hasta la precipitación total, el precipitado blanco obtenido puede ser AgCl , AgI , AgBr ó AgCN .

Se decanta el líquido y sobre el precipitado previamente lavado con agua destilada, se añaden unos centímetros cúbicos de solución de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ preparado según indicamos o al 5%.

Si se observa que el color del precipitado no cambia, el precipitado está formado por AgCl , AgI , AgBr o su mezcla, pero no contiene AgCN .

Si en cambio el color del precipitado se vuelve negro contiene AgCN , que puede englobar los halogenuros de Ag, entonces decantar bien el reactivo sobrenadante, lavar con agua destilada y calentar ligeramente con ácido nítrico al 1/5.

Si el precipitado se disuelve totalmente, contiene solo AgCN . Si se disuelve el precipitado negro y queda un residuo blanco, que no reacciona mas con el $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ contiene además de AgCN , los halogenuros (AgCl , AgI , AgBr o su mezcla).

Modificaciones introducidas a la Técnica Zeppi.

En la técnica indicada el detalle más importante que es una de las modificaciones introducidas, es cuando se debe decantar el reactivo, lavar el precipitado negro y calentar ligeramente, pues si queda reactivo, junto con el $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ que se forma entre el Hg precipitado y el HNO_3 1/5 y se prolonga el calentamiento, pueden disolverse los halogenuros de Ag y pasar desapercibidos, sobre todo en el caso de hallarse en pequeñas cantidades.

En efecto, el AgCl, AgI, AgBr son solubles en solución de Nitrato Mercurioso y Nitrato Mercúrico en HNO_3 diluido, hecho comprobado por nosotros y citado por Pascal (21).

Finalmente, otras de las modificaciones, es la que se refiere a verificar que el residuo que queda no contiene mas AgCN, pues puede ocurrir que no se disuelva totalmente, para lo cual se decanta el ácido nítrico al 1/5 y se añade unos centímetros cúbicos de solución de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ sobre el residuo, si no se vuelve negro, tenemos entonces la certeza que el mismo es de halogenuros.

En caso de quedar algo de AgCN lo cual raramente ocurre, nos daría otra vez negro, puesto que

como dijimos (pág.9), el AgON no se "inactiva" por
tratamiento nítrico; bastará en tal caso repetir el
lavaje con HNO_3 al 1/5, etc.

-----0000000000-----

RESUMEN MARCHA SEGUIDA PARA INVESTIGAR HALOGENOS Y
NITROGENO EN MATERIA ORGANICA

El filtrado de la reacción de Lassaigne se acidula con HNO_3 y se agrega solución AgNO_3 al 3-5%, hasta precipitación total. El precipitado obtenido puede ser AgCl , AgI , AgBr o AgCN .

Se decanta el líquido y sobre el precipitado previamente lavado, se añaden unos centímetros cúbicos de solución de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (Reactivo Zappi).

Si se observa que:	{	El color del precipitado no cambia	{ El precipitado está formado por AgCl , AgBr , AgI ó su mezcla, pero no contiene AgCN .-
		El precipitado se vuelve negro; decantar, lavar con H_2O destilada, agregar HNO_3 1/4 y calentar ligeramente.	{ Si el precipitado se disuelve totalmente contiene solo AgCN . Si se disuelve el precipitado negro y queda un residuo blanco, que no reacciona más con $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, contiene además AgCl , AgBr , AgI o su mezcla.

Sustancias ensayadas (Lassaigne)	{	Clorhidrato de anilina
		2-7- NO_2 -Iodo fluoreno
		Tribromo anilina
		Difenilamina

-----ooo0000ooo-----

CONCLUSIONES

- a) El AgCN tanto seco como húmedo, separa Hg metálico finamente dividido de la solución de Nitrato Mercurioso.-
- b) No se "inactiva" por lavaje con ácido nítrico.-
- c) El mecanismo de esta reacción se explicaría admitiendo la hipótesis del Profesor Zappi, según la cual: en la solución de Nitrato Mercurioso, existe el equilibrio expresado por la ecuación:
- $$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$$
- Por su acción mercurizante la porción $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ reacciona con las sustancias "activas", en nuestro caso cianuros metálicos, dando sales dobles cristalizables, que desplazan la reacción hacia la derecha, con separación de Hg finamente dividido.
- d) El hecho experimental que confirma tal hipótesis, es que tanto a partir del $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ como del $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, se llega a la misma sal doble en presencia de los cianuros estudiados.
- e) El Cloruro, Ioduro y Bromuro de Plata, no reaccionan con la solución de Nitrato Mercurioso, en las mismas condiciones.
- f) Las reacciones estudiadas son el fundamento de la técnica del Profesor Zappi, que proponemos algo modificada, para investigar halógenos y nitrógeno en materia orgánica.
- g) Se generaliza esta interesante reacción, para investigar otros cianuros metálicos, estudiándose también en particular, el mecanismo de reacción para con el Cianuro de Mercurio.
- h) Se indica la preparación y se determina la composición de las siguientes sales dobles:
 $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, practicándose una técnica sencilla y exacta para determinar cuantitativamente Ag y Hg en los mismos.
- i) Se indica con algunas modificaciones la marcha analítica resumida del Dr. Zappi para investigar halógenos y nitrógeno en materia orgánica.-

BIBLIOGRAFIA

- (1) Zappi, E.V. - "Un Nuevo Reactivo General de las formas Enólicas". El Nitrato Mercurioso (I). An. Asoc. Quím. Arg., Año 1931. Tomo XIX. Nº 105-106. pág. 199 y siguientes.
- (2) Zappi-Williams. - "Un Nuevo Reactivo General de las formas Enólicas". El Nitrato Mercurioso (II). An. Asoc. Quím. Arg. Año 1932. T. XX. pág. 147. Bulletin de la Société Chimique de France (4), 51 pág. 1258. Año 1932.
- (3) Zappi-Manini. - "Diferenciación rápida del AgCN en presencia de los halogenuros de Plata". Anal. Asoc. Quím. Arg. Año 1934. T. XXII. pág. 21. Zappi. Trat. de Quím. Org. T. 1^a. pág. 52. Año 1945.
- (4) Clark, R. - "The Rapid Detection of Silver Halide in Presence of Silver Cyanide". Journ. Chem. Soc. London. Año 1936. pág. 1050.
- (5) Abel. - "Zeitschr anorg. allgem. Chem". 1901, 26; 361.
- (6) Abegg, R. und F. Averbach. - "Handbuch der anorganischen Chemie". Leipzig, 1905, 2; 599.
- (7) Zappi-Manini. - "Un Nuevo Reactivo General de las formas Enólicas" El Nitrato Mercurioso (IV) Interpretación del Mecanismo de la Reacción. An. Asoc. Quím. Arg. Año 1938. T. XXVI. pág. 89.
- (8) Ullmann. - "Enc. Quím. Ind." T. IV. pág. 762.
- (9) Zappi-Manini. - Loc. cit.
- (10) Treadwell. - "Trat. de Quím. Analt. Cualit. pág. 333. Ed. 1921.
- (11) Fresenius. - "Analyse Chimique Quantitative". Huitieme Edition. pág. 193-194.
- (12) Pascal, P. - "Traité de Chimie Minérale". T. VIII. pág. 1059. A. 1933.

- (13) Zappi-Manini.-Loc.cit.(7).pág.101.
(14) Prussia.-"Ricerche sul Cianuro di Mercurio".Gazz.
Chim.Ital.28-2-113.Año 1898.
(15)-(16) Treadwell.-Loc.cit.(9).Ed.1930.pág.243-206.
(17) Zappi,E.V.-"Tratado Química Orgánica".Año 1945.
T.1ª.págs.913-916 y 1020.
(18) Zappi-Manini.-Loc.cit.(3).pág.21.
(19) Clark,R.-Loc.cit.(4)
(20) Pascal.-Loc.cit.(12).pág.1114.

---oo000oo---

Laboratorio de Química Orgánica

Cátedra Profesor Dr.E.V.Zappi

Horacio Pérez

-----oooo00000oooo-----