

CATEDRA DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE GRANADA Y SECCION DE QUIMICA ANALITICA DEL C. S. I. C.

Determinación gravimétrica de Cd (II) mediante Guanidiltiurea

por

F. Capitán y F. Canales

En trabajos anteriores (1) (2) hemos estudiado la aplicabilidad de la guanidiltiurea a la determinación gravimétrica de Ni (II) y a la volumétrica de Ni (II) y Co (II).

En otro trabajo (3), después de estudiar y comparar el comportamiento de la guanidiltiurea y el de la guanidilurea como reactivos analíticos frente a 44 cationes, pudimos demostrar que la guanidiltiurea actúa, si el medio es amoniacal, como agente precipitante de sulfuros frente a los cationes Pb (II), Hg (II), Bi (III), Cu (II), Cd (II) y Pd (II).

En el presente trabajo estudiamos el comportamiento del citado compuesto como reactivo en la determinación gravimétrica de Cd (II) por precipitación en forma de SCd y pesada como SO₄Cd.

La precipitación de Cd⁺⁺ en forma de SCd, es un medio frecuente utilizado para la separación de este catión, pero no constituye en sí, un medio de determinación cuantitativa, debido a que este precipitado no tiene una composición estequiométrica definida (4), (5),

Por tal razón, una vez precipitado el SCd, se le disuelve en ClH, se expulsa el SH₂ y en la solución se determina el Cd⁺⁺ mediante un procedimiento adecuado. Treadwell, por ejemplo (6), una vez precipitado el SCd opera en forma adecuada para transformarlo en SO₄Cd. Un procedimiento análogo recomiendan Kolthoff y Elvin (7), como excelente método de separación en aleaciones de cadmio.

FLASCHKA y JAKOBLJEVICH (8), precipitan SCd utilizando tioacetamida a partir de solución sulfúrica de concentración 6 N, clorhídrica (hasta 1 N) o amoniacal. El precipitado obtenido, después de tratado convenientemente, lo pesan en forma de SO₄Cd. Los resultados que obtienen les permiten afirmar "que la precipitación es cuantitativa dentro de los errores de pesada".

Nosotros hemos realizado experiencias adecuadas para tratar de demostrar la posibilidad de utilizar la guanidiltiurea como agente precipitante de SCd en forma cuantitativa,

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS Y DISOLUCIONES UTILIZADAS

Disolución de Cd (II).—Se preparó disolviendo en H_2O el SO_4Cd obtenido calentando en horno eléctrico a 400° , hasta pesada constante, la especie $3 SO_4Cd$, $8 H_2O$ suministrada por la casa Merck. La concentración de la disolución obtenida fue de 2,538 gr./l.

Disolución de reactivo.—Sulfato de guanidiltiourea, obtenido por el método de BAMBERGER (9), al 5 % en solución de NH_4OH al 10 %.

Hidróxido amónico al 10 %.

Acido clorhídrico (1:3).

Acido sulfúrico (1:1).

Método.—Consiste en precipitar el Cd^{++} al estado de SCd por adición de guanidiltiourea a la solución neutra previamente calentada del problema. Una vez conseguida la precipitación del SCd se filtra y se lava con agua caliente amoniacal, después se traspasa el pp. a un vaso, al que se agrega ClH (1:3) y se calienta hasta que no despida SH_2 . Se añade un exceso de SO_4H_2 (1:1) y se evapora al baño de vapor, hasta conseguir la transformación completa en SO_4Cd .

Técnica de la determinación.—Se calienta la disolución de sal de cadmio, contenida en un vaso de precipitados de 500 cc. de capacidad, diluida hasta un volumen aproximado de unos 200 cc. y se le agrega solución de reactivo en cantidad aproximadamente igual a seis

veces la cantidad de cadmio presente. Se mantiene durante quince minutos en ebullición y se deja en reposo hasta que se enfría procediéndose entonces a la filtración del precipitado amarillo de SCd a través de un embudo provisto de papel de filtro marca Albet número 240. Se lava con agua caliente amoniacal al 10 %, siendo suficientes dos o tres lavados, para conseguir que las agua de lavado se hallen completamente exentas del exceso de agente reactivo.

Se traspasa lo mejor posible el precipitado de sulfuro de cadmio a un vaso de precipitados de 250 cc., guardando el embudo y filtro. Se cubre el vaso de precipitados con un vidrio de reloj, se añade ácido clorhídrico (1:3) y se calienta hasta que no despidan sulfuro de hidrógeno. Se lava el vidrio de reloj con agua que se recoge en el vaso de precipitados. Se coloca el vaso debajo del embudo que se guardó y se disuelve el sulfuro de cadmio que hay adherido al papel de filtro con ácido clorhídrico (1:3) caliente. Se evapora la solución hasta conseguir un pequeño volumen y se traspasa la solución a un crisol de porcelana. Se añade un exceso de ácido sulfúrico (1:1) y se evapora al baño de vapor. Se expulsa el exceso de ácido sulfúrico calentando en un baño de aire. Se calienta en horno eléctrico a unos $500^\circ C$ hasta que se obtiene peso constante. El sulfato de cadmio debe ser blanco y debe disolverse en agua dando una solución incolora. Si el color del residuo es amarillo o pardo, se trata éste con ácido sulfúrico diluido y se repite el anterior proceso a baja temperatura.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

TABLA I

SO ₂ Cd puesto	SO ₂ Cd hallado	Diferencia (gr)	Error %
0,0254	0,0253	-0,0001	0,38
0,0254	0,0256	0,0002	0,76
0,0508	0,0508	0,0000	0,00
0,0508	0,0507	-0,0001	0,19
0,0634	0,0632	-0,0002	0,31
0,0634	0,0630	-0,0004	0,63
0,0761	0,0760	-0,0001	0,13
0,0761	0,0762	0,0001	0,13
0,1015	0,1014	-0,0001	0,09
0,1015	0,1013	-0,0002	0,19
0,1269	0,1270	0,0001	0,08
0,1269	0,1266	-0,0003	0,24
0,2538	0,2543	0,0005	0,20
0,2538	0,2546	0,0008	0,32

En consecuencia el método proporcional se opera con cantidades de Cd⁺⁺ comprendidas entre 0,07 y 0,12 gr. —
 na resultados correctos en especial cuan-

Reproducibilidad.—Se estableció operando con 10 muestras. Los resultados obtenidos y los datos precisos para el cálculo estadístico se resumen en la Tabla número 2.

TABLA N.º 2

Muestra núm.	SO ₄ Cd		x 10	x \bar{x}		(X - \bar{X}) ²
	puesto (gr)	hallado (gr)		(+)	(-)	
1	0,1269	0,1270	1270	5		25
2	0,1269	0,1266	1266	1		1
3	0,1269	0,1262	1262		3	9
4	0,1269	0,1265	1265			
5	0,1269	0,1266	1266	1		1
6	0,1269	0,1268	1268	3		9
7	0,1269	0,1260	1260		5	25
8	0,1269	0,1268	1268	3		9
9	0,1269	0,1261	1261		4	16
10	0,1269	0,1264	1264	1		1
Σ		1,2650		13	13	96
\bar{x}		1,265	1265			

Varianza $V = \frac{96}{9} = 10,666$. En unidades iniciales $V = 10,7 \cdot 10^{-8}$

Desviación típica: $\sigma_m = \pm 3,266$. En unidades iniciales.

La Tabla de FISCHER para $P=0,05$ y $N=9$ da para t el valor 2,262.

Por tanto: Error relativo sobre valor medio = $\frac{100 \sigma_m t}{\bar{X}} = \pm 0,18 \%$.

RESUMEN

En el presente trabajo se propone un método para la determinación gravimétrica de Cd (II) basado en el uso de la guanidiltiurea y consistente, en esencia, en transformar en SO_4Cd el SCd

obtenido por la acción del reactivo en medio amoniacal.

Los resultados que se obtienen demuestran que el método permite una desviación típica de 0,0003 y un error sobre la media de $\pm 0,18\%$.

BIBLIOGRAFIA

- F. CAPITÁN y S. CANALES: "Rev. U. I. S.", Bucaramanga (Colombia), 6, 165 (1964).
- F. CAPITÁN y S. CANALES: "Ars. Pharm.", IV, 1 (1963).
- F. CAPITÁN y S. CANALES: "An. Soc. Esp. Fís. y Quím.", LXI-B, 875 (1965).
- KOTHOFF y ELVING: "Treatise on analytical Chemistry", Interscience, 1961. Parte II, volumen III, pág. 179.
- WILSON: "Comprehensive Analytical Chemistry". Elsevier, 1962, pág. 403.
- TREADWELL: "Tabellen und Vorschriften zur Quantitativen Analyse". F. Deuticke, Viena, 1947, pág. 48.
- KOLTHOFF y ELVING: "Treatise on Analytical Chemistry". Interscience, 1961. Parte II, volumen III, pág. 214.
- H. FLASCHKA y A. JAKOBLEJVICH: "Anal. Chim.", Acta 4.602 (1950).
- BAMBERGER, B.: 16, 1.460 (1883).

En el "Reglamento para la elaboración y venta de especialidades farmacéuticas" de 9-II-1924, artículo II, se señala que: "No podrán ser expeditas al público, sin prescripción facultativa, las especialidades constituidas exclusivamente (aparte el excipiente o vehículo inerte) por una o varias sustancias de las consignadas en este Reglamento como muy activas, y cuya administración pueda estimarse como peligrosa de

dispensación con receta. Esta especialidad sólo puede dispensarse con receta".

Y en el artículo 9 se aclara el concepto de actividad en los siguientes términos: "Para la interpretación de este Reglamento, se entenderá por sustancia muy activa aquella cuya dosis máxima inicial de administración sea desde fracción de miligramo a cinco centigramos, como máximo, y todas las de acción drástica, antitérmica, emética o emenagoga, cuando excedan de las dosis terapéuticas máximas, así como también las que por su alteración puedan dar lugar a productos nocivos. En el uso externo se considerarán como muy activos los preparados de acción cáustica o vesicante, com-