

Tesis de Posgrado

Investigación de pequeñas cantidades de hierro, plomo, níquel y estaño en aleaciones de cobre (latón y cupro-níquel), por métodos microcristaloscópicos

Burle, Arturo

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Burle, Arturo. (1946). Investigación de pequeñas cantidades de hierro, plomo, níquel y estaño en aleaciones de cobre (latón y cupro-níquel), por métodos microcristaloscópicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0430_Burle.pdf

Cita tipo Chicago:

Burle, Arturo. "Investigación de pequeñas cantidades de hierro, plomo, níquel y estaño en aleaciones de cobre (latón y cupro-níquel), por métodos microcristaloscópicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0430_Burle.pdf

FORMA

INVESTIGACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE HIERRO,

PLOMO, NIQUEL y ESTANO EN ALEACIONES DE COBRE (LA-

TON Y CUPRO-NIQUEL) POR METODOS

MICROCRISTALOSCOPICOS

POR

ARTURO BURLE

tesis 430

Trabajo presentado para optar al grado de
Doctor en Química.

ROSARIO (SANTA FE)

1946

No quiero dejar de mencionar y agradecer a quienes, en una forma u otra, me orientaron en la realización de este trabajo.

He tenido la suerte de ser iniciado en la técnica microcristaloscópica por el Dr. AEDCINO MARTINI (1872 - 1943), maestro en esta rama de la química, entonces director del Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad Nacional del Litoral (Rosario).

Fué él quien me hizo conocer y gustar esta técnica, que luego sirvió para la realización del presente trabajo.

Agradezco al Dr. ARNOLDO RUSPINI, quien me asesoró de modo tal, que pudiera terminar y dar forma a estos ensayos.

Dejo constancia de la eficaz ayuda prestada por el Dr. B. BENISSO y el Ing. J.C. EARO GRAF del Instituto de Microquímica.

CONFIDENCIAL

INTRODUCCION

Generalidades
Métodos y objeto
Factores que influyen
Topoquímica
Sensibilidad
Técnica microquímica
Objeto del presente trabajo.

Generalidades

Federico Emich en su Lehrbuch der Mikrochemie (1926)

dice:

La microquímica trata del desarrollo, ensayo, correlación y sistematización de los métodos para manipular pequeñas cantidades de materiales y de la observación y determinación de sus propiedades. El microanálisis es una rama de la microquímica, como la química analítica es una división de la química aplicada.

Microquímica literalmente significa química de lo pequeño, y permite mediante procedimientos e instrumentos especiales efectuar investigaciones de sustancias en pequeña cantidad, permitiendo al mismo tiempo efectuar una economía grande de material, trabajo y tiempo.

Su campo es muy amplio y abarca desde el análisis hasta la síntesis. Dentro del microanálisis caben definir dos tendencias mayoritarias en la parte que corresponde a la química analítica cualitativa: la que sigue a Behrens y Emich con sus reacciones microcristalinas o microcristaloscópicas como también se le suele llamar y la que sigue a Feigl con sus reacciones a la gota o "Spot Test".

La tendencia de la microquímica analítica, llamada microcristaloscopia, consiste en la obtención de cristales característicos y definidos, cuyas formas^{no} se asemejan a veces a las formas típicas de los sistemas cristalinos, pero que se repiten exactamente empleando el mismo procedimiento experimental; y tiene tanto valor el obtener una forma típica ubicable en el cuadro de los sistemas cristalinos como obtener un cristal irregular, raro; lo esencial es que se repita siempre de la misma manera.

Haciendo un poco de historia podemos decir que desde 1865 hasta 1900 muchos hombres de ciencia trabajaron en ensayos microquímicos produciendo una obra relativamente grande, pero limitada,

FOURNA

pués solo se reducen a producir precipitados cristalinos y a observarlos con el microscopio; podemos citar entre otros a : Harting, Wormley, Boricky, Klement, Renard y Lehmann.

N. Schoorl fué el primero en demostrar la utilidad de estos ensayos como realmente eficaces para las determinaciones microanalíticas.

El desarrollo del sistema microanalítico alcanza su máximo en 1911 cuando Emich publica la primera edición de su Lehrbuch.

El holandés Behrens del Politécnico de Delft (Holanda) y el austriaco Emich de la Universidad de Graz (Austria) son considerados con mucha justicia como los fundadores de estos métodos.

Estos dos maestros formaron escuelas famosas, cuyas enseñanzas en métodos y técnicas han tenido amplia difusión merced a la encomiable labor de sus discípulos y colaboradores.

La labor desarrollada por Feigl y sus colaboradores es muy amplia; se basa en fenómenos de difusión que tienen lugar en papeles de filtro impregnados del reactivo a usar.

La técnica en general consiste en verter una gota del reactivo sobre el papel, la que forma una manchita circular, en cuyo centro se vierte una microgota de la solución de la sustancia en estudio.

Tienen lugar unas combinaciones complejas que originan anillos cuyo color revela la presencia de determinado catión, anión, o grupo de los mismos.

Mediante este método se puede reconocer en una misma solución la presencia de dos o más sustancias. Hay artificios que permiten aumentar la sensibilidad y especificidad del método cuando se trabaja con soluciones complejas.

El progreso de la microquímica es rápido, constantemente aumentan los entusiastas que se dedican a ella; los estudios

microquímicos aumentan no solo en el campo teórico, sino también en el campo de la ciencias aplicadas.

Hoy sus métodos son aplicados en numerosos centros de investigación y laboratorios de diversos órdenes a estudios de los más variados: analítico mineral y orgánico, mineralogía, tecnología, biología, fitoquímica, toxicología, metalografía, broantología, etc.; su amplia difusión es señal que cada vez se imponen más sus métodos y técnicas.

Métodos y objeto

El análisis microcristaloscópico adopta métodos propios, diferentes en general de los macroquímicos, busca reactivos que con determinados cationes formen sustancias cristalinas, es decir moléculas que tiendan a orientarse vectorialmente.

Se trata que estos reactivos sean específicos, de modo que otros cationes o grupos moleculares no interfieran y ya son varios los reactivos específicos para diferentes iones, de modo que el analista puede en este caso elegir el que más le convenga. Existen también reactivos de grupo que precipitan varios iones a la vez y que permiten su diferenciación por su forma cristalina y/o por su color.

El objeto del microanálisis al igual del macroanálisis consiste en la aislación de los componentes y su posterior identificación. Hoy mediante el empleo del colodión se evita en muchos casos la aislación de las sustancias, de modo que se puede reconocerlas directamente sobre la muestra.

Como la cantidad de muestra empleada en el microanálisis es muy pequeña se debe usar una técnica operatoria muy refinada y hacer uso de ingeniosos procedimientos con el fin de aumentar las características físicas y químicas de estas sustancias para que ellas puedan ser percibidas por nosotros.

El límite superior de la cantidad de muestra a emplear está fijado por el mismo método, ya que excediéndose caeríamos en el campo de la macroanalítica y usaríamos de sus métodos.

El límite inferior está determinado por el progreso que vaya alcanzando la microtécnica.

Dentro de estos límites teóricos debemos reconocer que la cantidad de muestra a tomar depende del problema en particular. En general se requieren de 10 - 50 mgr.

Considerando a una sustancia pura se puede decir que la menor cantidad de muestra debe ser de 0,1 μg . en ciertos casos menores cantidades de sustancia pueden ser empleadas, ya que hoy se pueden reconocer cualitativamente 0,00003 μg de ión hidrógeno, 0,0002 μg de ión hidroxilo, 0,0005 μg de ión borato, etc.

Los micrométodos, hoy día muy difundidos, hacen uso de técnicas algunas originales y propias y otras que son un refinamiento de las empleadas en los macrométodos. Se está difundiendo el uso de los reactivos orgánicos, los que generalmente permiten obtener grandes precipitados con poco material muestra, también los hay inorgánicos, muchos de los reactivos microquímicos han sido usados con éxito en los macrométodos.

Fueron Emich y Pregl los primeros en demostrar la posibilidad de simplificar los métodos analíticos cualitativos y cuantitativos corrientes y para ello desarrollaron técnicas simples, sencillas y exactas.

Son ya de uso corriente procedimientos microgravimétricos, microvolumétricos y microelectrolíticos que se aplican con todo éxito al análisis mineral y orgánico.

En el análisis microquímico cualitativo y cuantitativo mineral la técnica no alcanzó aún el grado de perfección deseable; si bien sus resultados son muy halagüeños, quedan en parte aminorados por la inseguridad e imperfección que, en poco grado, aún subsisten en sus

técnicas y métodos.

Cabe señalar que estos factores negativos han sido eliminados en la parte orgánica (micrométodos de Frogl) gracias a métodos ingeniosos y originales, que hacen que esta sea la rama mejor desarrollada de la microanalítica.

En la parte mineral el resultado está todavía influenciado por el factor humano: la experiencia y la habilidad del operador siguen siendo una condición preponderante para alcanzar el éxito.

Muy a menudo se encaran investigaciones con el objeto de subsanar deficiencias en reacciones clásicas, a fin de alcanzar una mayor sensibilidad, variando el "modus operandi", la concentración de los reactivos, pH, temperatura, etc.

Otros tratan de identificar ciertos cationes en presencia de otros, y una vez determinada la relación en que se puede efectuar esta identificación estudian métodos para mejorar a la misma, es decir, aumentar la sensibilidad del ensayo.

Cabe transcribir unas reglas orientadoras que fijó el Dr. Martini, para encaminar las futuras investigaciones microquímicas.

- 1º) Revisar teóricoprácticamente las reacciones conocidas y tratar de establecer las fórmulas estructurales de las combinaciones microcristalinas.
- 2º) Encarar la posibilidad de separar varios iones mediante los reactivos de grupo y tratar de caracterizar "in situ" los diferentes cationes y aniones.
- 3º) Aplicar las reacciones topoquímicas a fin de poder estudiar las interferencias de los otros iones.
- 4º) Estudiar las condiciones necesarias, mediante la aplicación de las leyes de cristalización y difusión, para provocar el paso de la dispersión iónica o coloidal a dispersión microcristalina.

Factores que influyen

Volviendo a la microcristaloscopia podemos decir que, "teóricamente cualquier sustancia puede cristalizar", solo hacen falta condiciones especiales, un medio adecuado, para que ello ocurra.

Ya se conocen varios de los factores que influyen en la cristalización, son entre otros solubilidad, concentración, viscosidad del medio, temperatura, presencia de centro de cristalización, presencia de iones extraños.

La forma cristalina es la característica de las reacciones microcristaloscópicas, en ella observamos la forma, el color, los caracteres cristalográficos y ópticos.

En la técnica corriente se requieren forma cristalina y color característicos y bien definidos, ya que son estas dos propiedades las que nos permiten caracterizar e identificar inmediatamente un compuesto en el campo del microscopio.

Los iones presentes en la muestra influyen generalmente sobre la reacción que se efectúa, pues casi siempre se opera con sustancias complejas, haciendo que los caracteres precitados se vean desfigurados en parte.

Leimann estudió el crecimiento de los cristales en diversos medios; para ello usaba sustancias coloidales como goma, gelatina, dextrina y otras que aumentaban la viscosidad de las soluciones iónicas en las cuales se encontraban y observó la formación de esqueletos cristalinos finos.

Von Weimarn, A. March y otros efectuaron estudios sobre el estado coloidal de preferencia, y algo sobre el microcristalino; de ellos concluyeron la importancia capital que tienen la concentración y la viscosidad.

De la unión de dos soluciones iónicas se forma un pre-

cipitado tanto más disperso cuanto más diluidas son las soluciones empleadas (Weimarn).

Las reacciones microquímicas en los geles superan generalmente en sensibilidad a las reacciones ordinarias, en ellas los cristales aparecen mejor formados.

Efectuando las reacciones en los geles se pueden reconocer en ciertos casos varios componentes de una mezcla sin recurrir a la separación que autores aconsejan para el microanálisis cualitativo.

Si la acción de los reactivos origina resultados negativos debido a la dilución de la muestra, es también conveniente recurrir al método de inclusión en geles, para lo cual se pueden usar gelatina blanca, agar, sílice gelatinosa o colodión.

El colodión al 4 % es más fácil de emplear y es el que rinde mejores resultados.

Martini desarrolló un método para efectuar reacciones de inclusión utilizando al colodión como gel.

Consiste en evaporar cuidadosamente una gota de solución-muestra sobre un porta-objeto bien limpio; extender luego mediante una varilla una película de colodión que se deja en reposo unos minutos hasta que se evapora el disolvente; luego, sobre la capa seca y transparente se depositan gotas de los reactivos y al cabo de unos minutos se observa al microscopio la formación de los cristales buscados; finalmente se lava con agua destilada el exceso de reactivo y se tiene lista la preparación, que se puede conservar.

La técnica de las reacciones en geles se presta muy bien para el estudio de las reacciones topoquímicas.

Topoquímica

La "topoquímica" podría definirse como el estudio teórico-experimental de las leyes físico-químicas que gobiernan la mor-

fología de las sustancias (Martini).

V. Kohlschütter fué el primero en emplear la palabra topoquímica, lo hacía para nombrar a ciertos fenómenos que influían en la forma de las sustancias sólidas y que son debidos a fuerzas intra y extracristalinas que se evidencian cada vez que el cristal participa de algún fenómeno químico.

En las reacciones microquímicas tenemos muchos ejemplos: los iones antimonio y bismuto forman con el cloruro de cesio placas exagonales incoloras, agregando una gota de solución de IK las placas correspondientes al Bi toman color rojo sangre, mientras que las de Sb se colorean en naranja; ésta como muchas otras es una reacción topoquímica en la que se producen cristales isomorfos pero de diferente color. Veamos ahora un ejemplo en que hay transformación de color y de forma: la plata forma con el molibdato de amonio cristales incoloros, elípticos (triclínicos), anadiendo una gota de solución de dicromato de potasio, los cristales de molibdato de plata se colorean en rojo y se van deformando hasta transformarse en placas coloreadas en naranja-rojo (triclínico) que corresponden al dicromato de plata.

Las reacciones topoquímicas son corrientes en microcristaloscopia, tienen un gran valor pues permiten, precipitado un grupo, diferenciar los cationes que él contiene; además permite el estudio de las combinaciones polimorfos.

Sensibilidad

El valor práctico de una reacción química depende de su especificidad y de su sensibilidad.

La especificidad está limitada por el número de otras sustancias que producen la misma reacción. Feigl dijo que el término sensibilidad engendra una idea muy vaga y que debe ser usado como un vocablo que expresa en forma colectiva la eficiencia de una reacción;

el valor de una reacción debe ser definido en forma más precisa y para ello deben emplearse otros conceptos: concentración límite, límite de identificación y proporción límite.

"Concentración límite" representa la menor concentración de sustancia que da "reacción positiva".

"Límite de identificación es la menor cantidad absoluta de sustancia, expresada en unidades de peso o volumen, que da "reacción positiva".

Se puede apreciar que los dos límites predefinidos guardan una relación estrecha y que ambos dependen de las condiciones en que se efectúa la reacción.

La proporción límite se define mediante la relación siguiente:

$$P.L. = \frac{\text{Peso de la sustancia buscada}}{\text{Peso de las sustancias presentes}}$$

es la menor relación entre el peso que se puede investigar del componente buscado y el peso total de la mezcla empleada de la cual forma parte y que puede ser igual o mayor que el límite de identificación.

La proporción límite tiene gran importancia en la práctica corriente pues nos sirve de índice en los ensayos confirmatorios y de guía en las separaciones analíticas, es en realidad la que indica el valor de una reacción, pues por regla general se trabaja con mezclas complejas y no se alcanza en ellas el límite de identificación que se obtiene cuando se opera con soluciones de una sola sustancia.

Cada reacción tiene solamente una concentración límite y un límite de identificación (empleando una técnica determinada), pero tantas proporciones límites como problemas se puedan presentar, y son precisamente estos últimos valores, que son los de mayor utilidad práctica, los que faltan en la bibliografía corriente.

Técnicas microquímica (microcristaloscópica)

Cuando se trata de efectuar una análisis se puede presentar el caso de que la muestra sea líquida o sólida. Si la muestra es líquida conviene ensayar su concentración evaporando una gota de la misma sobre un porta-objeto y ver si es necesario diluirla o concentrarla. En el caso de que la muestra sea sólida se muele hasta polvo impalpable, se coloca un poco del mismo sobre el porta-objeto y se le efectúa ensayos de disolución con agua, ácido clorhídrico, ácido nítrico y agua regia en este orden, si la muestra no se ha disuelto en el disolvente anterior; en el caso de no lograr la disolución se deberá recurrir a la disgregación mediante mezclas fundentes oxidantes en un micro-crisol de cuarzo o de platino.

Se debe evitar el uso de soluciones concentradas, pues al ser tratadas por los reactivos se originan generalmente numerosos precipitados amorfos o mal cristalizados, algunos son debidos a reacciones secundarias o a una disminución de la solubilidad en el nuevo medio, otros a cristales con formas de transición y algunos de ellos pueden corresponder a los cristales buscados.

En resumen, una solución muestra concentrada dificulta o impide la formación perfecta de los cristales, dando origen a falsos resultados. Un método corriente en microanálisis, sobre todo si se trabaja con soluciones muy diluidas, es concentrar o llevar a seco la gota-muestra depositada sobre el porta-objeto mediante un cuidadoso calentamiento con un micromechero o una lámpara de alcohol, y depositar los reactivos sobre el residuo.

En el caso de que la solución sea tan diluida que el residuo que queda por evaporación de una sola gota no es suficiente para que tenga lugar la reacción, se puede depositar otra gota-muestra sobre el residuo de la primera y también llevar a seco. Mediante este sencillo artificio se tienen concentradas dos gotas, lo que permite en muchos casos obtener mejores resultados. Se debe tener en cuenta que

al agregar la gota-reactivo tiene lugar una disolución de la gota-muestra concentrada o seca. Si a las gotas concentradas se les agrega un cristal del reactivo se forman en la mayoría de las veces cristales difíciles de identificar.

Si la solución es muy diluida también se puede usar el método de inclusión en colodión.

Los métodos más corrientes de aplicación de los reactivos a la gota-muestra son:

- 1º) colocar un cristal del reactivo en el centro de la gota.
- 2º) colocar la gota de reactivo cerca de la gota-muestra y hacerla fluir en esta última. En ciertos casos se unen las gotas mediante fibras de algodón o amianto de modo que la difusión sea más lenta.
- 3º) Si el reactivo actúa en fase de vapor o de gas se recurre al porta-objeto con cámara de gas.

Existen otros métodos en microcristaloscopia que conducen a la obtención de cristales más perfectos, amplios detalles sobre ellos se pueden consultar en la bibliografía que se menciona.

En las páginas anteriores se ha querido dar una breve reseña de las varias concepciones que se tienen de la microquímica, su amplitud, sus múltiples aplicaciones, sus vínculos con los coloides y con la cristalografía.

Refiriéndose a su aplicabilidad a la química analítica cualitativa mineral podemos decir en resumen que, su utilidad es inmediata y muy grande, su técnica^{es} sencilla y segura y solo requiere un poco de práctica preliminar. Podemos decir sin exagerar que disponiendo de un microscopio, solo se necesitan porta-objetos,

varillas y los reactivos, para practicarla.

Su valor se pone de manifiesto cuando ensayos cualitativos rápidos son necesarios y sobre todo cuando se deben determinar impurezas, prácticas ambas que por vía macroquímica requieren mucha muestra y exigen mucho más tiempo para su resolución.

El objeto de este trabajo es ver la posibilidad de identificar, utilizando reacciones microcristaloscópicas, a algunos cationes que se encuentran en pequeña proporción (menos del 0,5 %) ya como impurezas, ya especialmente agregados en aleaciones a base de cobre, utilizando para ello solo unas gotas de la solución resultante del ataque del material por un disolvente apropiado.

Por vía macroquímica la investigación cualitativa de estos mismos elementos es relativamente larga y requiere siempre muestras superiores a 1,00 g. Suele ser frecuente el problema de la exigua cantidad de muestra y entonces se deben tener especiales cuidados en los procesos macroanalíticos a fin de poder buscar determinado ión. Este problema es fácilmente solucionado por los distintos procedimientos microanalíticos de que se dispone hoy día, entre ellos figura el microcristaloscópico.

La bibliografía referente a análisis cualitativo por vía microquímica indica que se ha trabajado mucho y que se han desarrollado marchas sistemáticas para la identificación de los diferentes iones. El seguir tales marchas microanalíticas exige un gran dominio de la técnica, ya que se deben efectuar separaciones sucesivas y disponer de relativamente mucho tiempo.

Sobre identificación rápida y sencilla de mezclas de cationes correspondientes a aleaciones ferrosas y no ferrosas se ha trabajado utilizando el "spot-test", a juzgar por los trabajos existentes.

Se nota un incremento en el uso de la microtécnica que recurre a la obtención de compuestos coloreados característicos.

El constante desarrollo y difusión de los métodos polarográfico y espectrográfico hace que abunden las citas bibliográficas de investigaciones llevadas a cabo utilizándolos y se han publicado numerosos trabajos concernientes al análisis de aleaciones com-

plejas, determinación de impurezas en metales y aleaciones, etc.

En la bibliografía que concierne a la microcristaloscopia se encuentran referencias a investigaciones efectuadas sobre soluciones puras de un solo catión o anión, poco se ha publicado sobre determinación de cationes en mezclas más o menos complejas.

La investigación de determinados cationes presentes en proporción ínfima frente a otros, abría la posibilidad de aplicar en forma práctica y si se quiere utilitaria, el resultado de las investigaciones efectuadas con sustancias puras y nos permitía ver el comportamiento de cierto reactivos, ya que no se conocen en forma amplia las incompatibilidades e interferencias que ciertos reactivos y cationes pueden producir en un caso tan particular como éste.

Como se dijo anteriormente no es sencilla la determinación de las impurezas en las aleaciones, de allí que se pensó en aplicar la técnica y las reacciones microcristaloscópicas para la investigación de ciertos cationes que como el hierro, el níquel, el plomo y el estano suelen estar presentes en proporción inferior al 0,50 % en latón, bronce y cuproníquel.

Al elegir los métodos se ha dado preferencia a aquellos que dentro del máximo de sencillez operatoria nos permitían alcanzar un alto grado de sensibilidad y especificidad.

La técnica de la inclusión en colodión no se utilizó en los diferentes ensayos efectuados; ello se debió a que tratándose de muestras complejas el reactivo reacciona a menudo con otros de los iones presentes, dificultando la búsqueda e identificación de los cristales deseados. Un ejemplo ilustrativo se tiene cuando se hace actuar SCN^- y piridina al investigar el Fe presente en el latón, pues se produce un precipitado de $(\text{SCN})_2\text{Cu}$ que molesta y que utilizando colodión imposibilita completamente la observación de los cristales^y de las gotas oleosas rojas.

REACCIONES

BIHQQUIE

Hierro
Plomo
Niquel
Estano
Cinc
Cobre
Plata

HIERRO:

Reactivos: Ferrocianuro de potasio.

Compuesto formado: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{Fe}_4$

Sensibilidad (L.I.): = 0,002 μ g.

Procedimiento: a la gota-muestra ligeramente ácida (H Cl) se le añade un cristalito del reactivo, un precipitado azul indica la presencia de Fe^{+++} .

Cu y U dan un precipitado pardo con el ferrocianuro, y si se encuentran en por ciento elevado enmascaran por completo la reacción para el Fe^{3+} pues impiden ver el color azul.

Muchos cationes reaccionan con el ferrocianuro dando compuestos poco solubles, en su mayoría blancos o solo ligeramente coloreados, que diluyen el color azul debido al Fe^{3+} , a veces lo anulan.

La reacción se debe efectuar en frío, pues el ferrocianuro se descompone en caliente liberando hierro que reacciona dando resultados falsamente positivos.

El ferrocianuro reacciona con Fe^{++} dando un precipitado también azul.

Este ensayo falla en presencia de F^- , $(\text{PC}_4)^=$, $(\text{CO}_3)^=$, citratos, tartratos y derivados hidroxí-orgánicos.

Reactivo: Tiocianato de potasio.

Compuesto formado: $(\text{SCN})_3 \text{Fe}$

Sensibilidad: 0,1 μ g. (coloración)

Procedimiento: El Fe debe estar al estado férrico, para ello es conveniente tratar el material con NO_3H , llevarlo a sequedad; añadir ClH y llevar a sequedad para eliminar el nítrico, disolver en agua acidulada con ClH y finalmente agregarle un trocito del reac-

tivo; en el caso de haber hierro se produce una coloración roja proporcional a la concentración del mismo.

No deben existir óxidos de nitrógeno pues son rojizos y pueden inducir a error, el Cl_2Hg y otras sales análogas atentan y hasta eliminan el color rojo del compuesto férrico, de allí que sea conveniente su separación.

Los molibdatos en presencia de reductores fuerte dan coloración roja con el S C N K, esto se elimina mediante el tratamiento con NO_3H .

El sulfo-cianuro precipita a varios elementos pudiendo en ciertos casos enmascarar la reacción para el Fe, en este caso lo más conveniente es filtrar o centrifugar para eliminar la parte sólida, añadir otro trocito de reactivo a la solución y examinar a la misma sobre fondo blanco con buena luz, para poder apreciar el color rojo en el caso de ser muy tenue se puede tomar la gota en un capilar.

El ensayo para el Fe^{3+} con el S C N⁻ puede fallar en presencia de: Ag, Pb, Hg, Cd, Zn, F^- , $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, tartratos y citratos.

Reactivo: Tiocianato de amonio y piridina (Martini)

Compuesto formado: Aún no establecido exactamente.

Sensibilidad: (L.I.)= 0,04 µg.

Procedimiento: A una gota de la solución que contiene Fe (100) (en caso de duda se trata con NO_3H) se le hace fluir una gota de solución de S C N K y luego otra del reactivo piridínico; se forman cristales rojos de forma rectangular, que se pueden considerar del sistema monoclinico; mucho ácido libre dificulta la reacción.

A veces se forman gotitas oleosas metaestables que suelen cristalizar cuando se seca la preparación, aunque no siempre.

El Cu^{++} forma con este reactivo placas irregulares alargadas semejantes a tablas de color amarillo claro, o bien prismas largos solos o agrupados en estrella con sus extremos terminados en bisel o en forma de pirámide de color amarillado-marrón claro; ambos tipos de cristales son extremadamente pleocroicos.

El Co da origen a gotitas oleosas azules que cristalizan en tablas rectangulares y dendritas azul oscuro.

Otros reactivos del hierro:

Sulfocianuro de quinolina (Martini)

Sulfocianuro de esparteina (Martini)

Sulfocianuro de Urotropina en medio sulfúrico

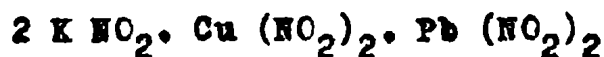
Molibdato de amonio

Pirrocatequina y anilina (Baró-Graf)

P L C M O

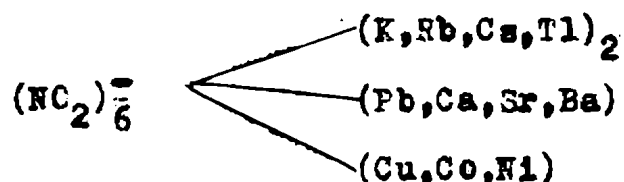
Reactivo: acetato de cobre y nitrito de potasio.

Compuesto formado:



Sensibilidad: (L.I.) = 0,003 u g. Pb: Cu = 1:300

Procedimiento: Esta sal es miembro del grupo isomorfo



Como la gota debe ser concentrada lo mejor es llevarla a sequedad, cubrirla con una gota de ácido acético, añadir un fragmento de acetato de sodio y otro de acetato de cobre; cuando está todo disuelto se coloca en el centro de la gota un cristallito de NO_2K .

Al cabo de unos segundos si hay Pb^{++} se separa el nitrito triple bajo forma de placas cuadradas y rectangulares que aparecen negras por la luz transmitida y marrones por la luz reflejada. Se suelen formar placas y prismas color marrón claro que con el reposo crecen y se vuelven negros.

Aunque la reacción requiere un ligero exceso de NO_2K se debe cuidar que el mismo no sea grande pues solubiliza al nitrito triple.

Mejores resultados se obtienen cuando Cu está en exceso respecto al Pb (10:1).

En ausencia de Ca, Sr, Ba la reacción es específica para el Pb.

El K puede ser reemplazado por Rb, Cs, Tl decreciendo la solubilidad en el orden citado.

El Cu puede ser sustituido por Co, Ni, Hg.

En presencia de Co se forma cobaltinitrito de potasio insoluble; decantando, lavando y repitiendo la reacción mediante un nuevo agregado de NO_2K no siempre se obtienen resultados satisfactorios.

Omitiendo el agregado de Cu^{++} se puede usar la reacción para investigar a dicho catión.

Mediante el agregado de Cl Cs se aumenta la sensibilidad de reacción.

Se puede dejar secar la gota final pues los cuadrados negros se distinguen fácilmente entre los demás cristales.

Utilizando NO_2Na y agregando acetato de cobre y plomo se dispone de una excelente reacción para el K.

Reactivo: Ioduro de potasio.

Compuesto formado: I_2Pb

Sensibilidad: 0,2 μ g.

Procedimiento: Se hace fluir una gota de solución concentrada de IK en la gota que contiene Pb^{++} , la que debe ser ligeramente nítrica, se forman placas hexagonales amarillas iridiscentes brillantes de I_2Pb .

Se debe evitar un exceso de reactivo pues disuelve al precipitado formando: $\text{I}_2\text{Pb} \cdot \text{IK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Un exceso de NO_3H solubiliza al I_2Pb formándose $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ poco soluble y que cristaliza en octaedros incoloros muy refringentes que también son un índice de la presencia de Pb; de no existir NO_3H en la gota, precipitan sales básicas.

Salas de Cu, Bi, Sb presentes en cantidad moderada interfieren seriamente, pues precipitan con el IK.

En presencia de Sb y Bi se diluye la solución, se le agrega SC_4H_2 diluido, se filtra o centrifuga y se ensaya el precipitado con IK.

Se puede usar el IO_3K como reacción topoquímica de control del I_2Pb , se forman prismas incoloros de $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$.

Reactivo: Acido sulfúrico.

Compuesto formado: SO_4Pb

Procedimiento: El SC_4H_2 diluido precipita SO_4Pb en forma granular, distinguiéndose de preferencia cristales en forma de X con brazos curvos que al cabo de unos minutos se desarrollan en placas rómbicas.

Muy raramente se obtienen los prismas ortorómbicos característicos del SO_4Pb .

Se puede verificar la composición del precipitado, decantándolo, lavándolo y agregándole un trocito de IK, al cabo de unos minutos en presencia de Pb aparecen las placas amarillas de I_2Pb .

Otros reactivos del plomo son:

Acido clorhídrico

Dicromato de amonio (Schoorl)

Cloruro de cesio y ioduro de potasio (Jurány)

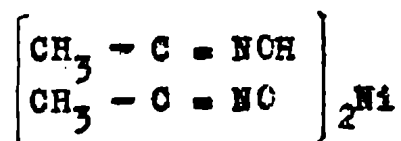
Acido nítrico

Iodato de potasio.

N I Q U E L

Reactivo: Dimetilglioxima

Compuesto formado:



Sensibilidad: (L.I.) C, Cl μg .

Procedimiento: La reacción del níquel con la dimetilglioxima fué descubierta por TSCHUGAEPF en 1905 y aplicada a la microquímica por SCHCCRL en 1909.

El níquel produce con la dimetilglioxima un precipitado rojo-magenta muy fino, que observado al microscopio aparece como agujas finas solas, radiadas o en haces que se asemejan a manojos de cerdas.

A veces el precipitado es amarillo y va enrojeciéndose paulatinamente; en otras ocasiones parece ser un precipitado amorfo, que también se transforma en los cristales característicos al cabo de unos minutos.

Este ensayo es muy sensitivo aún en presencia de otros elementos, interfiere el (C N) debido a la formación del ión complejo $\left[\text{Ni} (\text{C N})_4 \right]^{2-}$.

El cobalto y el cobre no reaccionan con la dimetilglioxima, pero si el níquel se encuentra en pequeña proporción frente a estos elementos el precipitado correspondiente demorará un poco más en formarse y será de agujas amarillas que luego pasarán al rojo facilitando su identificación.

El Cu se puede eliminar acidificando la solución-muestra y colocando una gota de la misma sobre una lámina de cinc, en cuanto aparece una mancha negra se decanta la gota, se alcaliniza con amoníaco y se efectúa el ensayo.

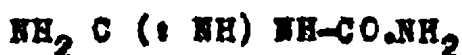
El Co se puede separar añadiendo NO_2K a la solución acética, pues se forma un precipitado de cobaltinitrito, se decanta el líquido y se ensaya Ni en el mismo. Disponiendo de mucha solución se puede eliminar la interferencia del cobalto, alcalinizando a la misma y agitándola con aire (Mayrhofer).

El Fe^{++} da color rojo con la dimetilglioxima en medio alcalino, en el caso de existir ácidos orgánicos no volátiles no precipitará cuantitativamente el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y no interferirá con el color que origina.

El Fe^{2+} forma sales muy estables de Fe y NH_4 .

En el caso de haber Fe, Al, Cr conviene oxidar con HNO_3 y añadir un cristal de ácido tartárico para evitar precipitaciones; si hay Cr es necesario agregar Cl NH_4 .

Reactivo: Diciandiamidina



Compuesto formado: $(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{H}_5 \text{O})_2 \text{Ni}$

Sensibilidad: 0,05 μ g.

Procedimiento: Esta reacción fue descubierta por Grossmann y Schmidt en 1906 y aplicada microquímicamente por Geilmann.

Se usa el sulfato de diciandiamidina disuelto en solución diluida de NaOH.

Una gota de solución se lleva a sequedad y se coloca sobre ella una gota de reactivo, aparecen cristales incoloros en forma de cigarro, sueltos y agrupados.

Reactivos: Acetato de plomo y nitrito de potasio.

Compuesto formado: $2 \text{KNO}_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_2)_2$

Sensibilidad: 0,008 μ g.

Procedimiento: A la gota neutra o amoniacal se la acidifica con ácido acético; se añaden luego una gota de solución saturada de acetato de plomo y otra de solución saturada de nitrito de potasio. Se forman placas rectangulares y cuadradas y cubos amarillos, marrón claro, pero nunca negros.

El cobre enmascara la reacción pues toma el lugar del níquel en el complejo dando lugar a la formación de cubos y placas más oscuras, aunque se le puede eliminar utilizando una lámina de cinc como ya se indicó.

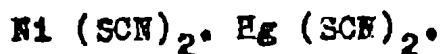
Se debe evitar el exceso de NO_2K pues solubiliza al complejo.

El cobalto molesta, pues forma cobaltinitrito insoluble, decantando y repitiendo la reacción para el níquel no se obtienen resultados satisfactorios.

El Co forma también con miembros del grupo del K y NH_4 un nitrito doble poco soluble: $3\text{RNO}_2 \cdot \text{CO} (\text{NO}_2)_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ que se separa como un precipitado rojo pardo muy fino y muy raramente como cubos.

Reactivos: Tiocianato de mercurio y potasio (Behrens)

Compuesto formado:



Procedimiento: La gota-muestra debe ser ligeramente nítrica. Conviene agregar unos cristallitos de acetato de sodio o amonio, y calentar suavemente hasta su disolución, para rebajar la acidez debida a los ácidos fuertes, pero no hasta anularla.

A la gota así obtenida se le deja fluir una gota de solución saturada del reactivo.

El níquel reacciona solo cuando está en concentración elevada dando lugar a la formación de discos amarillos y agujas finas agrupadas en forma radial de color marrón.

El tiocianato de mercurio y potasio reacciona con numerosos cationes: Zn, Cd, Ni, Co, Cu; y existiendo varios de estos elementos en una sustancia, el catión predominante gobierna la formación de los cristales típicos, y los demás cationes pueden pasar desapercibidos; al igual que la forma, también está influenciado el color.

Otros reactivos del níquel menos específicos y menos sensibles son:

Nitroprusiato de sodio

Tiocianato y quinolina

Paramolibdato de amonio

Tiocianato y anilina

Cloruro de cesio y selenito de sodio.

E S T A Ñ O:

Reactivo: Cloruro de cesio o Rubidio (Vermande)

Compuestos formados: $\text{Cl}_6 \text{Sn Cs}_2$ (Rb_2)

Sensibilidad: (L.I.) = 0,01 μg
Sn: Sb = 1: 100

Procedimiento: El Sn debe estar al estado de Sn^{4+} en medio clorhídrico, actuando entonces como $\text{Cl}_6 \text{Sn H}_2$. A una gota de solución estática se le hace fluir una gota de solución del reactivo, o también se puede depositar un cristalito de reactivo (Cl Cs , Cl Rb) en el centro de la gota muestra.

Los cristales de $\text{Cl}_6 \text{Sn Cs}_2$ son muy chicos y requieren mucho aumento para su identificación, son octaedros isótropos incolores, pudiendo presentarse también como cubos pequeños y delgadas plaquetas cuadradas.

El $\text{Cl}_6 \text{Sn Rb}_2$ es más soluble, separándose en cristales mas grandes que favorecen su identificación, aunque mayor sensibilidad se obtiene con el Cs.

Se puede aumentar la visibilidad de estos cristales coloreándolos de amarillo mediante H I. que tenga trazas de iodo libre; en la práctica se introduce un cristalito de I Na en la gota antes del agregado del Cl Cs o Cl Rb ; la gota adquiere un tinte amarillo; se forma un iodo estannato. Se debe evitar un exceso de Cl Cs , Cl Rb y I Na.

El Cl Cs forma un gran número de cloruros dobles cristalizables que interfieren, algunos cristalizan también en octaedros, pero se diferencian facilmente con cierta práctica; debido a esto algunos autores prefieren separar el Sn antes de proceder a su identificación, aconsejándose la siguiente técnica: el material atacado se trata con HNO_3 1:1 y luego se lleva a sequedad, repitiéndose este tratamiento para asegurarse la total conversión a ácido metaestánico, entonces se procede a repetidas extracciones del pre-

precipitado con NO_3H diluido para eliminar los posibles cationes adsorbidos, finalmente se disuelve el residuo en Cl H 1:4 y se procede a la determinación Sn^{4+} como ya se indicó.

Los fosfatos y los arseniados coprecipitan completamente con el óxido hidratado de estaño.

La presencia de mucho Cu , Au , Se , Te , afectan la reacción.

En presencia de SO_4^- se debe extraer con NO_3H porque se forman alambres de cesio que son poco solubles en frío y cristalizan en octaedros, pero estos cristales son más grandes que los correspondientes al $\text{Cl}_6 \text{Sn Cs}_2$ y además solubles en agua caliente a diferencia de los de la sal de Sn .

En presencia de mucho Fe^{3+} los octaedros se colorean de amarillo.

Es conveniente añadir Cl H para que precipiten todos los cloruros insolubles antes de añadir el Cl Cs ; esta operación es necesaria cuando existe Ag pues se suelen formar tenues octaedros de Cl Ag .

Reactivo: Acido oxálico (Behrens-Kley)

Compuesto formado: $(\text{C}_2 \text{O}_4) \text{Sn}$

Procedimiento: Esta es una reacción para el Sn^{2+} , de poco valor práctico pues los cristales que se forman no son definidos ni regulares, aparecen gran variedad de prismas imperfectos, formas dendríticos, de esqueletos, de X, etc.

Las sales de Sn^{2+} , especialmente el cloruro, reducen el $\text{Cl}_4 \text{Au H}$ dando lugar a la formación de Au coloidal.

C I N C:

Reactivo: Tiocianato de mercurio y potasio (Behrens)

Compuesto formado: $(S C N)_4 Hg.Zn$.

Sensibilidad: 0,1 μg
Zn: (Cu, Co, Cd) = 1:1 aproximadamente.

Procedimiento: A una gota muestra se le hace fluir una gota de solución concentrada del reactivo.

Es mejor que la solución muestra sea ligeramente ácida (NO_3H), también se le suele añadir a la gota un cristalito de acetato de sodio o amonio y favorecer su disolución mediante un suave calentamiento, y recién entonces dejar fluir la gota del reactivo.

Se forman cristales en forma de cruces, con brazos que se asemejan a plumas, blancos o incoloros; también aparecen cristales dendríticos y prismáticos; siendo los dendríticos los más peculiares para el Zn.

Cu, Co, Cd molestan aún en concentración no muy elevada, pues reaccionan con el tiocianato doble.

El Cu se separa en masas dendríticas y en cristales verdes en forma de bote (cigarro habano) antes que el Zn, pero si solo hay trazas de Cu los cristales correspondientes al Zn aparecen coloreados; si el Cu está en exceso con respecto al Zn se separa la sal correspondiente al cinc fuertemente coloreada y luego aparece la sal de cobre.

Se suele introducir una microgota de Cu en la gota donde se ensaya el Zn pues facilita su búsqueda, ya que colorea el cristal sin deformarlo.

Ag⁺ da origen a un precipitado constituido por tenues prismas, que no confunden si están en concentración baja; en el caso de que la concentración de Ag sea elevada molesta y obliga a separarla mediante Cl H.

El Pb precipita en forma de cristales monoclinicos o granulares concentrados y puede interferir para el ensayo del Zn y Cd, de allí que se lo elimine precipitándolo con $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

El Fe^{+++} molesta, pues colorea en rojo a la gota-muestra y los cristales correspondientes al Zn, Cd y Co se separan coloreados falsamente pues llevan $(\text{S C N})_3 \text{Fe}$ en solución sólida, y la forma cristalina característica de cada uno se altera.

Da mejores resultados el empleo de la sal de potasio que la de amonio, y mejor aún la correspondiente de sodio que tiene en su contra que es deliquescente.

En una solución donde coexistan dos o más de los elementos: Co, Zn, Cd, Cu y en el que la relación de uno de ellos respecto a los otros sea grande, el catión predominante gobierna el tipo de cristal a formarse y los cationes presentes en menor cantidad pueden pasar desapercibidos al operador.

Una marcha para casos complejos es tratar con $\text{NO}_3 \text{H}$ y concentrar; en el caso de existir un residuo insoluble (Sn) extraer con $\text{NO}_3 \text{H}$ diluido; evaporar la solución a baja temperatura, si se forma un precipitado (Bi, Sb) decantar o filtrar. Si hay Pb y Ag tratar con Cl H , decantar o filtrar, añadir $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 (\text{NH}_4)$ al filtrado y ensayar con el reactivo de Behrens.

Reactivo: Bicarbonato de sodio (Schoorl-Behrens)

Compuesto formado: $3 \text{CO}_3 \text{Na}_2 \cdot 8 \text{CO}_3 \text{Zn} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Sensibilidad: (L.I.) = 0,01 μg .

Procedimiento: A la gota-muestra que debe ser neutra, ligeramente alcalinizada con $\text{N H}_4 \text{OH}$, o fuertemente alcalinizada con Na OH , se le hace fluir una gota de solución saturada de $\text{CO}_3 \text{HNa}$; algunos prefieren introducir el reactivo sólido.

La sal se separa en forma de tetraedros o placas triangulares incolores.

Los tetraedros son característicos del Zn, ningún otro catión da cristales semejantes con el $\text{CO}_3 \text{HNa}$. Durante la reacción primero se separa una masa informe de carbonato básico de cinc que en presencia de un exceso de reactivo se transforma en los cristales característicos precipitados, que tienen la particularidad de adherirse fuertemente al portaobjeto permitiendo decantar las aguas madres y lavarlos sin que se separen.

Como son muchos cationes los que se precipitan con los carbonatos alcalinos, Schoorl recomienda alcalinizar fuertemente con NaOH de modo que se forme el ión $(\text{ZnO}_2 \text{H})^-$ soluble; decantar, filtrar o centrifugar y efectuar la reacción añadiendo $\text{CO}_3 \text{HNa}$ al filtrado.

Si se agita para acelerar la formación de los cristales se debe evitar tocar el vidrio, pues se forman estrías de cristales submicroscópicos, lo mejor es dejar fluir el reactivo y esperar unos minutos, entonces los cristales aparecen más grandes y mejor formados.

Otros reactivos del Cinc:

Acido oxálico

Nitroprusiato de sodio

Cloruro de oro y cloruro de cesio

Sulfocianuro de amonio y acridina.

C O B R E

Reactivo: Acetato de plomo y nitrito de potasio.

Compuesto formado: $2 K (NO_2) \cdot Pb (NO_2)_2 \cdot Cu (NO_2)_2$

Sensibilidad: (L.I.) 0,003 μg

Procedimiento: Ya se habló de esta reacción al tratar del Pb, en este caso el exceso de ser de Pb, con respecto al Cu, ya que es este el ión buscado. En ausencia de Co y Ni esta reacción es específica para el Cu; el compuesto de Ni es de color mas claro: anaranjado.

Reactivo: Tiocianato de mercurio y potasio (Behrens)

Compuesto formado: $(S C N)_4 Cu Hg H_2O$

Sensibilidad: (L.I.) = 0,1 μg .

Procedimiento: Ya nos hemos referido a este reactivo al hablar del cinc. Esta reacción sirve para Cu^{++} y es muy sensible efectuándola en condiciones apropiadas. En el caso de ser muy diluída la solución cúprica y no obtenerse resultado positivo, la adición de acetato de cincantes del reactivo favorece la investigación del Cu^{++} , pues precipita la sal correspondiente al Zn, originariamente incolora, coloreada en lavanda sún en el caso de que hayan solo trazas de cobre.

Co y Au enmascaran trazas de Cu; si existe mucho Ni hay que diluir la solución para poder apreciar al Cu.

Pb y Ag en concentración elevada respecto al Cu obligan a su separación mediante ClH y $SO_4 H_2$.

Otros reactivos menos específicos del cobre son:

Nitroprusiato de sodio

Acido 5 nitrobarbitúrico

Ioduro de potasio.

P L A T A

Reactivo: Acido clorhídrico (Haushofer, 1885)

Compuesto formado: Cl Ag.

Sensibilidad: (L.I.) 0,1 µg.

Procedimiento: La gota-muestra es acidificada con NO_3H , y se hace fluir en ella una gota del reactivo, se obtiene un precipitado blanco caseoso, se extraen las aguas madres, se lava el precipitado con agua nítrica y finalmente se lo disuelve en NH_4OH .

$\text{Cl Ag} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}$. Se deja el preparado de modo que el NH_3 se vaya evaporando lentamente, el complejo $\text{Cl Ag} \cdot 2\text{NH}_3$ se descompone y se van formando cubos y octaedros isótricos de Cl Ag.

Se debe lavar muy bien el precipitado de Cl Ag antes de disolverlo en NH_4OH porque pueden precipitar muchos hidróxidos que interfieren.

El Cl H precipita también Cl Tl, $\text{Cl}_2 \text{Hg}_2$, $\text{Cl}_2 \text{Pb}$.

Interfieren en esta reacción: Bi, Sb, Au, Pt, Zn.

Reactivo: Dicromato de selenio (Haushofer, 1885)

Compuesto formado: $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{Ag}_2$

Sensibilidad: (L.I.) = 0,015 µg.

Procedimiento: Se acidifica con NO_3H a la gota muestra y se le coloca en el centro un cristalito del reactivo; al cabo de unos instantes se forman placas pleocrómicas rojo sangre (el color puede variar del amarillo al negro).

El $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{Ag}_2$ se puede recrystalizar de NH_4OH y de NO_3H (1:4) caliente.

El Pb molesta seriamente de allí que conviene eliminarlo tratando la muestra con SO_4H_2 diluido.

El Bi forma con el mismo reactivo un compuesto de color rojizo.

Un método rápido y seguro para investigar la presencia de Ag en ausencia de Bi es trazar una estría con una solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$ en HNO_3 sobre la superficie limpia de la muestra metálica; generalmente es suficiente la aparición del color rojo, pero también se pueden observar con el microscopio los cristales formados.

Reactivo: Acido orto - arsénico.

Compuesto formado: $\text{As}_2\text{O}_4\text{Ag}_3$

Procedimiento: A una gota-muestra neutra o mejor aún muy ligeramente acidificada con HNO_3 , se le hace fluir una gota de reactivo, separándose un precipitado fino rojizo de arseniato de plata que se va transformando en placas y prismas del sistema hexagonal de color rojo-marrón y también negro. Una de las características de este compuesto es la variedad de formas cristalinas con que aparece aparte de las precipitadas.

El $\text{As}_2\text{O}_4\text{Ag}_3$ es soluble en NH_4OH , de donde se le puede recrystalizar obteniéndose los cristales característicos.

En ausencia de aire se forman agujas incoloras de $\text{As}_2\text{O}_4\text{Ag}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (Widman), que se vuelven rojas cuando toman contacto con el oxígeno del aire o pierden los grupos amonio.

Muchos metales son precipitados por el ácido orto-arsénico, de modo que interfieren la investigación de la Ag, pero solo el arseniato correspondiente a este último catión es rojo, propiedad que favorece su identificación.

Reactivo: Cloruros de oro y cesio (Emich)

Compuesto formado: Cloruro de Ag. Au. Cs.

Procedimiento: A una gota se le agrega una microgota de Cl_3 Au al 1 % y una partícula de Cl Cs.

Se forman varillas y cruces rojas del haluro triple.

Es una reacción muy específica.

PART **EXPERIMENTAL**

DETERMINACION DE:

plomo en latón
níquel en latón
estaño en latón
estaño en cupro-níquel
hierro en cobre
hierro en latón
hierro en cupro-níquel.

DETERMINACION DE PLOMO EN LATON

Reactivo empleado: solución al 100 % de nitrito de potasio
(100 g sal/100 ml solución).-

Para la investigación del Pb^{++} en aleación Cu - Zn se prefirió utilizar la reacción que conduce a la formación del nitrito triple de Pb - Cu y K, por ser muy sensible y ser la más práctica en nuestro caso ya que se tiene presente el Cu^{++} en exceso.

Es bien conocida la formación de hexanitritos complejos con dos o tres iones metálicos, que poseen formas cristalinas definidas y características y que permite la investigación de numerosos cationes.

Dado que co-existiendo los cationes Cu, Zn y Pb podrían formarse como productos secundarios nitritos dobles de los cationes citados, cabe señalar que enseguida solo se forma el cristal correspondiente al complejo de nuestro interés, aunque tampoco se tuvo ocasión de observar otras formas cristalinas típicas que correspondieran a otros nitritos.

El hexanitrito de Pb, Cu y K es uno de los más característicos por su forma y color, además es uno de los más insolubles, lo que contribuye a aumentar la sensibilidad de esta reacción.

Entre los ensayos preliminares que se han hecho figuran:

a) se depositó una gota de solución de latón al 1% sobre un portaobjetos y se le hizo fluir una gota de solución de KNO_2 ; observada la preparación al microscopio al principio no ocurre nada, a medida que evapora el disolvente comienzan a formarse cristales en los bordes, los más característicos son unos cristales de color verde claro y de forma de prismas que partiendo del borde de la gota crecen hacia el centro y que corresponden a nitrito de cobre; cuando la preparación comienza a secarse aparecen los cristales del NO_2K .

b) empleando soluciones acuosas ligeramente nítricas al 1, 2, 3 y 5 % de latón que contenían 0,10 y 0,20 g de Pb (0,0010 y 0,0020 g Pb /100 ml solución), se procedió a determinar cual era la concentración más conveniente para operar; para ello se llevaron a sequedad, sobre porta-objetos, gotas de aproximadamente 0,04 ml con el fin de observar el residuo que queda y juzgar así la concentración mas conveniente; además a gotas semejantes se les añadió otra del reactivo y se observaron al microscopio; de estas observaciones se concluyó que convenía la concentración del 1 % pues el color correspondiente a las mayores concentraciones dificultaba la observación (se acentúa el color azul).

c) se colocó una gota de solución sobre un porta-objetos, se llevó cuidadosamente a seco calentando con una lámpara de alcohol, y una vez frío se agregó una gota del reactivo; no se pudieron observar los cristales del hexanitrito. Si a esa preparación seca se añadía una microgota de ácido nítrico o acético diluidos y luego se agregaba la gota del reactivo, sí, se podían observar las placas marrones correspondientes al nitrito triple. Esto nos indica que es necesaria una ligera acidez para el mejor éxito de la reacción.

d) Empleando solución al 1% de latón que contenía 0,10 y 0,20 % de Pb se trató de ver la influencia de la acidez nítrica y acética en la formación de los cristales del nitrito triple.

Para ello se procedió a depositar sobre un porta-objetos una gota de aproximadamente 0,04 ml de cada solución, se calentó suavemente para que se evapore sin llegar a seco y una vez frío se hacía fluir una gota del reactivo y se observaba al microscopio; se obtenían las características placas cuadradas negras. Otra experiencia consistió en hacerlo mismo que anteriormente solo que antes de depositar la gota del reactivo, se hacía fluir una microgota de ácido acético diluido al 50%, observada la preparación los

crisales no mostraban diferencia con los obtenidos anteriormente. Una tercera experiencia consistió en llevar a seco la gota de solución de latón, una vez frío añadirle una gota de ácido acético diluido al 50% y disuelto el residuo agregar una gota del reactivo, de esta manera no se obtuvieron crisales tan grandes y tan bien formados como con los otros dos métodos precisados.

Estas experiencias nos permiten concluir que si se tiene el cuidado de evaporar solo parte del disolvente de modo que la preparación fría no quede como un residuo sólido, sino como una gota azul viscosa, es decir que haya una muy ligera acidez nítrica, se puede evitar el uso del ácido acético.

Respecto a la agitación se debe señalar que la misma acelera la formación de los crisales del hexanitrito, pero cuando la dilución del Pb es menor del 0,10 % de latón no conviene, pues si bien se acelera la formación de los crisales, estos aparecen más chicos y a veces no se pueden distinguir ni con 480 aumentos, de allí que se haya preferido dejar la preparación en reposo y observarla al cabo de unos minutos.

Vistos los resultados obtenidos en los ensayos preliminares se concluyó la siguiente técnica operativa: se empleó una solución al 1% acuosa muy ligeramente nítrica de latón (70-30); una gota de aproximadamente 0,04 ml de esta solución se evaporó suavemente con la llama de una lámpara de alcohol de modo que la gota se concentrase sin llegar a sequedad, una vez frío se hizo fluir una gota (0,02 - 0,03 ml) de la solución del reactivo, la preparación cambió su color azulado por un tono verde esmeralda, se dejó reposar unos minutos y se observó al microscopio con 103 y 480 aumentos. Los crisales aparecían de preferencia en los bordes como pequeñas plaquitas cuadradas marrones oscuras, cuando crecían los crisales de nitrito de cobre las plaquitas del complejo aparecían

entre los prismas y podían ser observados con facilidad. Cuanto mayor era la dilución más pequeños y más claros aparecían los cristales y cuando la solución contenía 0,00075 g Pb/100 ml, el color de los cristales era marrón claro y solo aparecían como plaquitas deformes de menos de 1 mm de lado al ser observada la preparación con 480 aumentos.

Se debe tener especial cuidado en regular la cantidad de luz que se transmite; los mejores resultados se obtuvieron enviando una cantidad de luz relativamente grande, ya que las placas cuadradas como son oscuras se destacan bien.

La presencia de Fe^{+++} hasta 1% (en el latón) no demostró tener influencia en la investigación del Pb^{++} con la reacción del nitrito.

Se emplearon las siguientes soluciones:

Solución nº	g Pb/100 g latón	g Pb/100 ml solución (1 g aleación/100 ml)
1	0,50	0,0050
2	0,20	0,0020
3	0,15	0,0015
4	0,10	0,0010
5	0,075	0,00075
6	0,05	0,0005

obteniéndose los siguientes resultados:

Solución nº	Número de gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
1	1	20	Aparecen enseguida numerosas placas negras de tamaño relativamente grande en toda la preparación.

Solución nº	Número de gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
2	1	20	Aparecen los cristales de preferencia en los bordes.
3	1	20	Idem. aparecen cristales más pequeños y algunos más claros, hay que observar la preparación antes de que se seque.
4	1	20	Al cabo de unos instantes se observan en los bordes pequeños cristales de color marrón
5	1	17	Los cristales aparecen aún más chicos. se comienzan a observar cristales un poco deformados de color marrón claro.
5	2	20	Idem.
6	1	10	Los cristales aparecen, observados con 480 aumentos, como muy pequeñas placas de color marrón claro - su caracterización es difícil aparecen en los bordes al cabo de varios minutos de reposo; al mismo tiempo aparecen y se desarrollan los cristales de $(\text{NC}_2)_2 \text{Cu}$ de color verde claro.
6	2	14	Idem.

Conclusiones

Empleando la técnica descrita para la formación del hexanitrito de Pb, Cu y K y tomando como valores límites los obtenidos con la solución 5 se deduce:

L. I. = 0,3 μg

P. L. = Pb : Latón = 1 : 1.340

DETERMINACION DE NIQUEL EN LATON

Reactivo empleado: solución alcohólica de dimetilglioxima.

Para la investigación de Ni en latón militar se eligió la clásica y muy sensible reacción de TSCHUGAEFF que conduce a la formación de un complejo órgano-metálico que cristaliza en finas agujas de color rojo.

El medio amoniacal necesario para la formación de los cristales de níquel-dimetilglioxima no molesta pues los iones Cu y Zn quedan solubilizados bajo forma de complejos amoniacales. Fe hasta un 5% demostró no molestar pues precipita bajo forma de hidróxido, solo se debe cuidar de que se encuentre al estado Fe^{3+} lo que se consigue tratando la gota muestra con otra de HNO_3 concentrado y calentando suavemente.

A partir de soluciones acuosas ligeramente acidificadas con HNO_3 , de concentración conocida de $Cu(NO_3)_2$; $Zn(NO_3)_2$; $Ni(NO_3)_2$; $Pb(NO_3)_2$ y $Fe(NO_3)_3$, se prepararon las siguientes soluciones muestras que contenían un gramo de aleación en 100 ml de solución

Solución nº	gr Ni/100 gr aleación	gr Ni/100 ml solución
1	0,50	0,0050
2	0,25	0,0025
3	0,15	0,0015
4	0,10	0,0010
5	0,05	0,0005
6	0,03	0,0003

Solu- ción nº	Latón tipo 70-30 que contiene	gr Ni/100 g aleación	g Ni/100 ml solución
A1	3% Fe	0,10	0,0010
A2	3% Fe	0,05	0,0005
B1	5% Fe	0,10	0,0010
B2	5% Fe	0,05	0,0005
C1	3% Pb	0,10	0,0010
C2	3% Pb	0,05	0,0005
D1	3% Fe, 3% Pb	0,10	0,0010
D2	3% Fe, 3% Pb	0,05	0,0005
E1	5% Fe, 3% Pb	0,10	0,0010
E2	5% Fe, 3% Pb	0,05	0,0005

Empleando las soluciones 1, 2 y 3 se efectuaron los ensayos tendientes a seleccionar el mejor modus operandi.

El mejor resultado se obtuvo con la siguiente técnica: Sobre un porta-objetos se depositaba una gota de aproximadamente 0,04 ml de la solución-muestra, se la calentaba muy suavemente con una llama de lámpara de alcohol de modo que se concentrase sin llegar a sequedad, a continuación se colocaba invertido el porta-objetos sobre un frasco de NH_4OH , de modo que sea alcanzado por los vapores de NH_3 ; (también se obtuvo éxito haciendo fluir una microgota de NH_4OH concentrado) la preparación tomaba el color azul intenso del complejo de cupro-amonio; entonces se le hacía fluir una gota del reactivo y se observaba al microscopio casi inmediatamente.

En la zona de contacto de la gota-muestra con el reactivo aparecían las agujas rojas características del níquel-dimetilglioxima.

Resultados igualmente satisfactorios se alcanzaron haciendo caer la gota del reactivo en el centro de la preparación de modo que la difusión se efectúe hacia la periferia.

Es conveniente observar la preparación enseguida, pues al evaporarse parte del amoníaco queda una capa sólida que sobrenada dificultando la identificación de las agujas.

Entre las otras técnicas ensayados y que no rindieron tan buenos resultados figuran: a) llevar a seco la gota-muestra, agregarle una gota de $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ y una vez solubilizado el residuo se hacía fluir una gota del reactivo; b) añadir la gota de la solución de dimetilglioxima a la de muestra, y recién luego alcalinizar ya sea con solución de $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ o vapores de NH_3 .

A medida que disminuía la concentración del Ni^{++} las agujas aparecían de menor tamaño. Si se cuida que la difusión del reactivo en la gota se efectúe en forma lenta se logra que los cristales del complejo sean más grandes.

Un detalle muy importante es la iluminación, pues se comprobó que con mucha luz se hacía muy difícil identificar a los cristales, ya que se atenuaba y hasta anulaba su color imposibilitando su observación; el mejor resultado se obtuvo con mediana cantidad de luz.

Utilizando 103 aumentos (objetivo 3 x, ocular 4 x) se apreciaron muy bien los cristales en todas las preparaciones, solo muy pocas veces se recurrió a 480 aumentos (objetivo 6 x, ocular 4 x).

El Fe^{3+} y el Pb^{2+} presentes por separado y juntos, no parecen ejercer influencia sobre la determinación del Ni^{++} mediante la dimetilglioxima.

Con la solución 6 se obtuvieron resultados halagadores, pero no se siguió ensayando ya que menores porcentajes de Ni en latón carecen de valor práctico,

A continuación se detallan los resultados obtenidos:

Solución Nº	Gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
1	1	20	El campo de la preparación aparece cubierto por las agujas rojas.
2	1	20	Son muy numerosos los cristales que aparecen.
3	1	20	Idem.
4	1	20	Aparecen numerosos cristales agrupados en varias zonas de la preparación.
5	1	20	Haciendo fluir con cuidado la gota del reactivo se pueden apreciar aún numerosas agujas rojas.
6	1	20	Idem. teniendo en cuenta la abundancia de los cristales formados se puede adelantar que se obtendría resultado positivo aún con 0,01% Ni.
A ₁	1	20	Similar a 4.
A ₂	1	20	Similar a 5.
B ₁	1	20	Similar a 4.
B ₂	1	20	Similar a 5.
C ₁	1	20	Similar a 4.
C ₂	1	20	Similar a 5.
D ₁	1	20	Similar a 4.
D ₂	1	20	Similar a 5.
E ₁	1	20	Similar a 4.
E ₂	1	20	Similar a 5.

Conclusiones

Vistos los resultados obtenidos se deduce que empleando la reacción de Techugseff se puede determinar la presencia de Ni en latón, aún en cantidades muy ínfimas.

L.I. = 0,1 µg

P.L. = Ni : latón = 1 : 3.400

DETERMINACION CUALITATIVA DE ESTAÑO EN LATON MILITAR

Reactivo empleado: solución al 50% de cloruro de cesio.

Partiendo de soluciones puras de concentración conocida de nitrato de cobre, nitrato de cinc, cloruro de estaño (100) y de ácido clorhídrico que se mezclaron en forma tal que resultase una solución al 1% ligeramente ácida (Cl H) de latón, el que a su vez estaría impurificado con estaño en cantidades conocidas.

Se prepararon las siguientes soluciones de latón al 1%:

Solución Nº	gr. Sn/100 g de aleación	gr. Sn/100 ml solución (solución al 1%)
1	1	0,01
2	0,5	0,005
3	0,25	0,0025
4	0,15	0,0015
5	0,10	0,0010
6	0,07	0,0007
7	0,05	0,0005

Los ensayos fueron iniciados con la solución (1) y si el resultado era satisfactorio se continuaba con la siguiente, así se llegó a la solución (7). Una vez adquirida la pericia necesaria se efectuaron series de 20 preparaciones de cada muestra.

Sobre un porta-objetos se depositó una gota de la solución-muestra de aproximadamente 0,04 ml (correspondiente a una varilla de vidrio de 3 mm ϕ) y se hizo fluir en ella otra similar de reactivo (Cl Cs) y dejando reposar unos instantes se observó al microscopio.

Empleando objetivo 3 x y ocular 4 x (103 aumentos) se pueden observar los cristales octaédricos muy refringentes correspondientes al $\text{Cl}_6 \text{Sn Cs}_2$, cuando la concentración de Sn^{4+} es elevada. Con objetivo 6 x y ocular 4 x (480 aumentos) se puede apreciar mejor la forma cristalina de los octaedros, sobretudo cuando los cristales son chicos, fenómeno que acontece a medida que disminuye la concentración del ion Sn. Los cristales aparecen como octaedros que se pueden apreciar muy bien moviendo el tubo del microscopio mediante el tornillo micrométrico, otras veces se aprecian de forma de triángulos y cuadrados muy refringentes.

Prácticamente se recurrió al mayor de los aumentos indicados pues así es mucho más fácil identificar a los cristales de $\text{Cl}_6 \text{Sn Cs}_2$, ya que estos son muy pequeños, y aún así, cuando se operó con las soluciones 5, 6 y 7 su identificación no fué sencilla.

El mejor resultado se obtuvo haciendo fluir una gota del reactivo dentro de la gota muestra, y dejando reposar la preparación de modo que se evapore lentamente y examinándola recién cuando comienzan a formarse cristales en el borde de la gota; los cristales correspondientes al Sn aparecen de preferencia en la periferia de la preparación, si se deja más tiempo comienzan a aparecer placas cuadradas grandes correspondientes al reactivo que poco a poco invaden el campo dificultando y hasta imposibilitando la observación de los pequeños octaedros.

Entre los métodos ensayados y que no han resultado tan eficaces como el descrito, figura el de llevar casi a seco la gota-muestra y recién entonces hacer fluir la gota-reactivo, presenta el inconveniente de que se forma casi enseguida una masa cristalina que no permite la fácil observación de los cristales correspondientes al Sn. Otro método ensayado fué el llevar a seco la gota-muestra, humedecer con HCl concentrado y luego dejar fluir la gota

del reactivo, mediante este procedimiento los cristales aparecen más pequeños y más deformados dificultando su identificación

Los resultados obtenidos se pueden resumir en:

Solución Nº	Nº de gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
1	1	20	De muy fácil identificación-cristales numerosos y bien formados.
2	1	20	Idem.
3	1	20	Cristales bien formados en el <u>borde</u> de la preparación
4	1	20	Cristales pequeños - bien formados
5	1	20	Idem.
6	1	20	Pocos cristales muy pequeños de difícil identificación - aparecen sobretodo en los bordes.
7	1	15	Idem.
7	2	18	Idem.

También se trató de investigar cualitativamente el Sn en latones de otras composiciones empleando la misma técnica operatoria y utilizando siempre soluciones al 1% de las aleaciones que se detallan:

Solución	Cu%	Zn %	Pb %	Fe %	Sn %
A	70	28	-	2	0,10
B	70	28	-	2	0,05
C	68	27	-	5	0,05
D	70	28	2	-	0,10
E	70	28	2	-	0,05
F	68	27	5	-	0,10
G	68	28	2	2	0,10
H	68	28	2	2	0,05

Solución	Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	Sn %
I	67	26	5	2	0,10
J	67	26	5	2	0,05

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Muestra Nº	Nº de gotas Empleadas	Ensayos positivos	Resultados
A	1	20	Se aprecian los cristales buscados mejor que en la solución correspondiente sin Fe; los cristales aparecen más grandes y mejor formados - parece que el Fe^{+++} ejerce una acción favorable sobre la formación de los cristales del cloro estannato de cesio.
B	1	20	Idem.
C	1	20	Idem.
D	1	20	El Pb^{++} en esa concentración no parece tener mayor influencia sobre la formación de los cristales del complejo.
E	1	17	En esta concentración los cristales de $Cl_6 Sn Cs_2$ aparecen chicos y deformados, quizás aún más que en la solución correspondiente sin Pb^{++} haciendo difícil su identificación.
F	1	20	Los cristales aparecen chicos y muy deformados, se nota una influencia negativa del ión Pb^{++} .
G	1	20	Similar al (A).
H	1	20	Similar al (B).
I	1	20	El aumento del Pb^{++} hace que los cristales ya no sean tan grandes y bien formados. Se aprecia la influencia favorable del Fe^{+++} pues los cristales son relativamente más nítidos y mejor formados que en (F).
J	1	18	Cristales chicos y mal formados difíciles de identificar; más desfavorable que (H).

Cabe señalar que la presencia de Fe^{+++} favorece la formación de los cristales de $Cl_6 Sn Cs_2$, pues se ven más grandes y mejor formados en las soluciones - muestras que corresponden a

aleaciones que contienen hierro que en las correspondientes sin hierro, sobre todo cuando la concentración de estaño es baja (menos de 0,10 %).

El Pb^{++} en cambio no parece tener acción alguna sobre la forma y tamaño de los cristales del complejo en concentración de 2 % pero parece actuar en forma desfavorable cuando su concentración es del 5% ó más.

Muestras de aleación que contenían Sn han sido atacadas con agua regia, se tomó una gota que se evaporó, mojó con ClH concentrado volvió a evaporar casi a seco, luego se hizo fluir una gota de ClH (1:3) se calentó suavemente para solubilizar y una vez frío se dejó fluir una gota de la solución de Cl Cs y al cabo de unos instantes se observaron en forma satisfactoria los cristales correspondientes al Sn^{++++}

Conclusiones:

El método empleado para determinar cualitativamente al ión Sn^{++++} ha demostrado ser satisfactorio cuando se lo utiliza para investigar dicho catión en mezclas complejas de Cu - Zn; Cu - Zn - Fe; Cu - Zn - Pb y Cu - Zn - Fe - Pb, pues ha permitido observar cristales del $Cl_6 Sn Cs_2$ empleando una gota de solución al 1 % de aleaciones que contenían 0,05 % de Sn. La observación de estos cristales en dichas concentraciones requiere cierta práctica dado su pequeño tamaño y el reducido número de los mismos que aparecen en la preparación.

L.I = 0,2 μ g.

P.L = Sn : aleación = 1 : 2.000

DETERMINACION DE ESTAÑO EN CUPRO-NIQUEL (85-15)

Reactivo utilizado: solución acuosa al 50 % de Cl Ce.

En las diversas oportunidades que se analizaron muestras de cupro-níquel (85-15) no se ha podido comprobar la presencia ni aún de ínfimas cantidades de Estaño, de modo que se utilizó directamente aleación.

Se prepararon soluciones muy ligeramente nítricas al 1 % de aleación, a las que se agregó solución fuertemente clorhídrica de Sn^{4+} de modo que se tuvieran soluciones que respondieran a:

Sol.Nº	gr Sn/100 g aleación	gr Sn/100 ml solución (solución al 1%)
1	0,50	0,0050
2	0,25	0,0025
3	0,15	0,0015
4	0,10	0,0010
5	0,075	0,00075
6	0,05	0,0005

Se empleó con resultado satisfactorio la misma técnica que se detalló para la investigación de Sn^{4+} en latón. Se efectuaron 20 ensayos de cada solución.

Se comenzó con la solución 1 y se continuó con la siguiente siempre que se hubiera obtenido resultado positivo.

Depositada la gota de solución-muestra de aproximadamente 0,04 ml sobre el porta-objetos, se le hizo fluir una gota de la solución reactivo de Cl Ce y al cabo de unos instantes era observada al microscopio.

Al igual que con el latón, se comprobó que no convenía llevar la gota a seco, o concentrar, sino que resultaba mejor

que se evaporase lentamente ya que de esta manera los octaedros resultaban más grandes y mejor formados. Efectuada la preparación conviene observarla casi enseguida, pues comienzan a formarse cristales de Cl Cs que poco a poco invaden el campo.

A medida que disminuye la concentración del Sn^{4+} los cristales de $\text{Cl}_6 \text{Sn Cs}_2$ que aparecen son menos numerosos, más chicos y no muy bien formados, lo que dificulta su observación y caracterización. Se emplearon sobretodo 480 g. mentos para su observación.

Los resultados alcanzados se pueden resumir en:

Solución Nº	Gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultado
1	1	20	Cristales numerosos y bien formados, de fácil identificación.
2	1	20	Idem.
3	1	20	Los cristales no son tan numerosos, su tamaño es menor.
4	1	20	Los cristales son más chicos - aparecen mejor en los bordes de la preparación.
5	1	20	Los cristales son pequeños - aparecen mejor en los bordes de la preparación - su identificación no es fácil.
6	1	16	Los cristales son difíciles de identificar por su pequeño tamaño, su forma es más perfecta que en el latón a igual concentración.
6	2	20	Idem.

Conclusiones:

Empleando como reactivo una solución al 50% de Cl Cs se pudieron llegar a investigar muy pequeñas cantidades de Sn en cuproniquel (85-15). Se logró con éxito determinar hasta 0,05 % Sn .

L.I. = 0,2 μg

P.L. = Sn : aleación = 1 : 2.000

DETERMINACION CUALITATIVA DE HIERRO EN COBRE

Reactivos empleados: solución saturada de NH_4CNS
reactivo piridínico (solución al 1:50
de piridina en HCl diluido)

Cuando se efectuaban los ensayos preliminares se constató que la solución preparada a partir de cierto cobre electrolítico y HNO_3 exento de hierro, acusaba la presencia de este último catión al ser tratada con el reactivo ticciano-piridínico; el análisis cuantitativo acusó la presencia de 0,11 o/o de Fe en dicho cobre. Este resultado motivó la determinación cuantitativa del hierro en varias muestras de cobre electrolítico, y su posterior investigación microquímica empleando la reacción de Martini, para ver cual era la proporción límite: Fe : Cu.

Previamente se debió determinar cual es la concentración mas favorable de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; para ello partiendo de drogas controladas se prepararon por separado soluciones ligeramente nítricas de Cu y Fe, y se las mezcló en forma tal que en la solución resultante existiera la relación $\text{Cu}^{++} : \text{Fe}^{+++} = 99,7 : 0,3$, y a esta última se la diluyó con agua destilada hasta obtener soluciones que contuvieran 0,5; 1; 2 y 3 g. de cobre por cada 100 ml.

Para la investigación del hierro se empleó la siguiente técnica: sobre un portaobjetos se colocó una gota de la solución de aproximadamente 0,04 ml, se evaporó calentando con la llama de una lámpara de alcohol, teniendo la precaución de no llevar a seco pues conviene una ligera acidez. Una vez fría se hizo fluir una gota de la solución de tiocianato en el residuo; se obtiene un precipitado negro de $\text{Cu}(\text{CNS})_2$. Un exceso de NH_4CNS ha demostrado ser perjudicial de modo que la gota de solución del mismo debe ser proporcional a la cantidad de muestra

que existe sobre el portaobjeto. Al cabo de un minuto se hizo fluir una gota, correspondiente a una varilla de vidrio de 3 mm de diámetro, de reactivo piridínico. Si la concentración de hierro en el cobre es de 0,3 o/o ó más, la sola difusión del reactivo bastaba para que aparecieran las gotas oleosas; en el caso de que la concentración de hierro fuera menor, una cuidadosa agitación de la gota en sentido circular aceleraba la aparición de las gotas rojas-oleosas. El hierro forma con el tiocianato y la piridina un complejo de color rojo que aparece primero como gotas oleosas que luego cristalizan en las placas rojas características.

Cuando se efectuó la reacción con solución pura de Fe^{+++} se comprobó que las gotitas correspondientes al complejo difícilmente cristalizaban cuando la dilución era mayor de 1:10⁴; algo similar ocurrió cuando se investigaba hierro en cobre, pues solo en pocas preparaciones correspondientes a Cu: Fe = 99,7:0,3 se alcanzó a ver el cristal correspondiente al complejo. En nuestro caso se considerará como resultado positivo la presencia de las gotitas oleosas y rojas, ya que las gotas que cristalizaron lo han hecho al cabo de 2-3 días.

Se efectuaron series de 20 ensayos con cada una de las soluciones precitadas y se comprobó que la concentración de 1 o/o Cu era la más apropiada para la investigación del hierro contenido como impureza; como consecuencia de esto se utilizó, en los sucesivos ensayos, la misma concentración.

A continuación se prepararon soluciones ligeramente nítricas de cobre, según detalle:

Solución nº	g Fe /100 g Cu	g Fe /100 ml de solución (soluc. lo/o)
1	0,30	0,003
2	0,20	0,002
3	0,11	0,0011
4	0,078	0,00078
5	0,05	0,0005

Se empleó la técnica precitada; las preparaciones fueron observadas al minuto de hechas con objetivo 3x y ocular 4x (103 aumentos). Las gotas correspondientes al complejo aparecen de color rojo intenso cuando la impureza de hierro en el cobre es mayor de 0,2 %; a medida que la concentración de hierro se hace menor el color rojo se va debilitando hasta alcanzar un tinte rosa-pardo en las preparaciones correspondientes a la solución (4). Al observar la preparación conviene recorrer el perímetro de la misma, pues es allí donde se encuentran de preferencia las gotas: solas o agrupadas.

La cristalización de las gotas no se logró ni aún agitando. Cuanto menor es el contenido de hierro mayor es el tiempo que demoran las gotas en aparecer, en estos casos conviene agitar como se indicó y cubrir la preparación con una gota de vaselina para que no se seque, pues a veces se demoran cinco minutos en poder apreciar las gotas en el campo del microscopio. Cuando la preparación se seca aparecen los cristales incoloros del NH_4 . CNS y también cristales romboidales alargados o dendríticos de color verde y verde-pardo correspondientes a un compuesto del cobre con el tiocianato y la piridina; como el color de este compuesto es verde el color pardo con que suele observarse se debe atribuir a impurezas adsorbidas.

Si las gotas del complejo férrico son de color rojo intenso (caso de elevada proporción) se pueden apreciar a través de la masa cristalina aún cuando la preparación se seca.

Efectuando 20 preparaciones con cada solución se obtuvieron los siguientes resultados:

Soluc. nº	Nº de gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
1	1	20	muy neto - color rojo intenso
2	1	20	muy neto - color rojo
3	1	20	color rojo
4	1	18	color rosa-pardo
5	1	8	color rosa - pardo claro
5	2	12	color rosa - pardo claro

Conclusiones

Estos ensayos nos permiten concluir que empleando el reactivo tiociano-pridínico y siguiendo la técnica descripta se puede investigar hasta 0,05 % de Fe en cobre.

Empleando solución cúprica al 1%; el hierro resulta estar en la concentración de 0,5 mg/100 ml de solución y en una gota de 0,04 ml se encuentran 0,2 µg de Fe⁺⁺⁺.

L.I = 0,2 µg

P.L. = Fe : Cu = 1 : 2.000

DETERMINACION CUALITATIVA DE HIERRO EN LATON

Reactivos empleados: solución saturada de NH_4CNS .
reactivo piridínico.

Generalidades

Para la investigación cualitativa del hierro era empleado hasta no hace mucho el ferrocianuro de potasio.

Este reactivo no es muy específico, pues con el cobre y el cinc da lugar a la precipitación de las sales correspondientes de color pardo-rojizo y blanco, respectivamente, que enmascaran el precipitado azul correspondiente a la sal férrica; en nuestro caso particular este reactivo es inadecuado dado que el hierro está presente en proporción mínima.

Otro reactivo del Fe^{+++} es el ión tiocianato, con el que forma $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ rojo, pero no se emplea en microcristaloscopia porque el compuesto formado no es cristalino.

La reacción de Martini que consiste en la obtención de compuestos complejos cristalinos de hierro con tiocianato y piridina pareció ser la más indicada para la investigación del Fe^{+++} en nuestro caso; esta suposición se confirmó en los ensayos preliminares que se han efectuado.

El cobre forma con el tiocianato y la piridina un compuesto verde que cristaliza en dendritas alargadas y que aparecen en la preparación cuando esta comienza a secarse; estos cristales crecen del borde de la preparación hacia el interior de la misma. Este compuesto tiene la mayoría de las veces color pardo-claro en cambio del verde. Esta reacción se usa para el microdosaje del Cu^{++} .

El cinc aparentemente no reacciona con los reactivos indicados.

El Pb^{++} y Ni^{++} existentes hasta uno por ciento en el latón no influyen sobre el éxito de la reacción.

Como el latón ya viene impurificado con hierro, se procedió a la preparación de soluciones a partir de drogas, que mezcladas representaran a una solución de dicha aleación. Se utilizó nitrato de cobre cristalizado p.a. y cinc purísimo en granallas, previamente controlado, que se disolvió en HNO_3 exento de hierro. A estas dos soluciones se las llevó a volumen y se tomaron partes de las mismas de modo que se tuvieran soluciones equivalentes a latón militar 70% Cu y 30% Zn y a latón 85% Cu, 15% Zn, en la proporción de 1 g de aleación por cada 100 ml. de solución.

La solución de Fe^{+++} se obtuvo a partir de Fe purísimo para permanganometría y HNO_3 ; la solución se diluyó de modo que contuviera 1 mgr Fe^{+++} por ml de solución.

Todas las soluciones eran acuosas y ligeramente nítricas.

Parte experimental

Vistos los resultados alcanzados en la determinación de hierro en cobre se siguió la misma técnica operatoria empleando también soluciones al 1%.

Ensayando la determinación de hierro en latón se constató que había similitud con los resultados alcanzados para el cobre, aquí también aparecían las gotitas oleosas de color rojo intenso con tinte violáceo cuando el hierro estaba en el latón en proporción superior al 0,2% y ese color rojo se atenuaba hasta hacerse rosa-pardo claro cuando la proporción de hierro se reducía a la mitad o a menos de la cantidad precitada.

Las gotas oleosas aparecían de preferencia en los bordes del preparado y no cristalizaban, sino que perduraban durante días en esa forma; gotitas correspondientes a un latón que contenía 0,2 % de hierro demoraron 2 y 3 días en cristalizar, para que la preparación no se seque se la recubrió con vaselina. La aparición de dichas gotas-oleosas se demoraba cuando la proporción del hierro se hacía menor, este tiempo se acortaba mediante una cuidadosa agitación circular de la gota-preparado.

Cuando la preparación comienza a secarse aparecen los cristales incoloros del tiocianato y los correspondientes al compuesto del cobre con el tiocianato y la piridina ya descritos..

Se emplearon gotas-muestras de aproximadamente 0,04 ml, con respecto al tamaño de las gotas de reactivo vale lo dicho al tratar la determinación de hierro en cobre.

Se observaron las preparaciones al minuto de hechas con 103 aumentos (ocular 4x, objetivo 3x).

Los resultados obtenidos con el latón 70-30 y con el latón 85-15 fueron similares, de allí que se mencionan sin hacer distinción.

Se efectuaron veinte preparaciones de cada muestra.

Los ensayos fueron efectuados sobre las siguientes soluciones:

Solución nº	g Fe /100 g latón	g Fe /100 ml solución
1	0,50	0,0050
2	0,20	0,0020
3	0,10	0,0010
4	0,075	0,00075
5	0,05	0,0005

Los resultados obtenidos se pueden resumir en:

Muestra nº	Gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
1	1	20	numerosas gotitas de color rojo-violáceo.
2	1	20	idem.
3	1	20	gotas de color rosado-menos abundantes.
4	1	12	pocas gotitas de color rosa-claro-aparecen espaciadas en los bordes.
4	2	15	idem.
5	1	3	aparecen muy pocas gotitas de color rosa muy claro, muy difíciles de ver.
5	2	5	idem.

Conclusiones

De los ensayos efectuados se puede concluir que empleando la técnica descrita para la reacción de Martini se pueden investigar hasta 0,075 % de Fe en latón 70-30 o 85-15.

Como el resultado positivo obtenido para esa concentración no es total conviene efectuar varios ensayos.

L.I. = 0,3 µg

P.L. = Fe:latón (70-30 ó 85-15) = 1:1.333

DETERMINACION DE HIERRO EN CUPRO-NIQUEL

Reactivos empleados: Solución saturada de $\text{NH}_4 \text{ CNS}$; reactivo piridínico.

A partir de Cu y Ni previamente controlados se preparan soluciones nítricas de dichos cationes, que luego fueron mezcladas de modo que respondieran a una solución al 1% de cupro-níquel 85-15%, respectivamente.

Al igual que en la determinación de hierro en latón se emplearon soluciones acuosas ligeramente nítricas de aleación al 1%.-

Se utilizaron las siguientes soluciones:

Solución nº	g Fe/100 g aleación	g Fe/100 ml de solución
1	0,50	0,0050
2	0,25	0,0025
3	0,15	0,0015
4	0,10	0,0010
5	0,075	0,00075

Los resultados obtenidos fueron muy similares a los encontrados para el latón; las gotitas oleosas correspondientes al complejo ferro-tiociano-piridínico tampoco cristalizaban, su color se atenúa con la dilución del Fe^{3+} y una agitación cuidadosa en forma circular de la preparación, aceleraba su aparición, sobre todo en los bordes.

Los resultados alcanzados son los que se detallan:

Solución nº	Gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
1	1	20	abundantes gotitas correspondientes al complejo de color rojo-violáceo
2	1	20	Idem.

Solución nº	Gotas empleadas	Ensayos positivos	Resultados
3	1	20	el color es más claro: rojo-rosado; aparecen sobretodo en los bordes.
4	1	20	menor número de gotas de color rosado
5	1	8	pocas gotas - difíciles de ver por su color rosa claro.
5	2	12	idem.

Conclusiones

A pesar de la similitud en los resultados obtenidos con los otros ensayos efectuados para investigar Fe^{3+} en cobre y en latón, se debe hacer notar que es más dificultosa la observación de las gotitas oleosas correspondientes al complejo cuando se opera con cupro-níquel.

Si se tiene en cuenta que se deben efectuar varias preparaciones de la solución-muestra podemos tomar como valor límite la correspondiente a la solución nº 5

$$L.I. = 0,3 \mu g$$

$$P.L. = Fe : \text{Cupro-níquel (85-15)} = 1:1.333$$

CONCLUSIONES FINALES

Se pudo comprobar que en los casos investigados se pueden aplicar con todo éxito las reacciones y técnicas microcristaloscópicas.

El alto grado de sensibilidad y especificidad de las reacciones utilizadas permitió determinar en forma muy satisfactoria la presencia de 0,10 % y aún menos de los cationes buscados empleando una gota de una solución al 1 % de la aleación, este resultado es altamente elocuente, pues indica que se pueden buscar los componentes e impurezas de ciertos materiales sin dañar las piezas, ya que solo unas pocas gotas de solución diluida bastan.

Con todo éxito se aplicó esta técnica microquímica en el análisis de objetos terminados. Caben citar en primer término los análisis efectuados a piezas metálicas antiguas hechas con aleaciones a base de Plata y Cobre, encontradas en el Perú y que se encuentran depositadas en el Museo Etnográfico de la Universidad de Buenos Aires. También han sido analizados cojinetes, vástagos, válvulas y otras piezas industriales construídas con aleaciones cúpricas.

La sencillez de los métodos empleados y su rápido y seguro resultado señalan a esta técnica como una valiosa colaboradora del químico en la resolución de sus problemas analíticos.

Cabe señalar que teniendo suficiente experiencia se puede efectuar una estimación cuantitativa muy aproximada de los distintos elementos investigados.

B I B L I O G R A F I A

E.Monnin Chamot and C.W.Mason.-HAND BOOK OF CHEMICAL MICROSCOPY.

2a. edición-1940.

A.A.Benedetti-Pichler and W.F.Spikes.- INTRODUCTION TO THE MICROTECHNIQUE OF INORGANIC QUALITATIVE ANALYSIS.- 1935.

F.Enich.- MICROTECHNICAL LABORATORY MANUAL.- 1932.

Publicaciones del INSTITUTO DE INVESTIGACIONES MICROQUIMICAS.- Universidad Nacional del Litoral- vol. I - VII. (1937-1943).

A.Martini.- LAS BASES TEORICAS Y EXPERIMENTALES DE LA MICROQUIMICA.- Facultad de Ciencias Matemáticas de la Univ. Nac. Litoral.(1937).

A.Martini.- SOBRE TRES NUEVAS REACCIONES MICROQUIMICAS DE LAS SALES DE HIERRO.- Trabajo presentado al 1er. Congreso Sudamericano de Química.- (1924).-

G.H.Wyatt.- MICROANALYSIS.-Chemistry and Industry.- pag. 132 (1942).

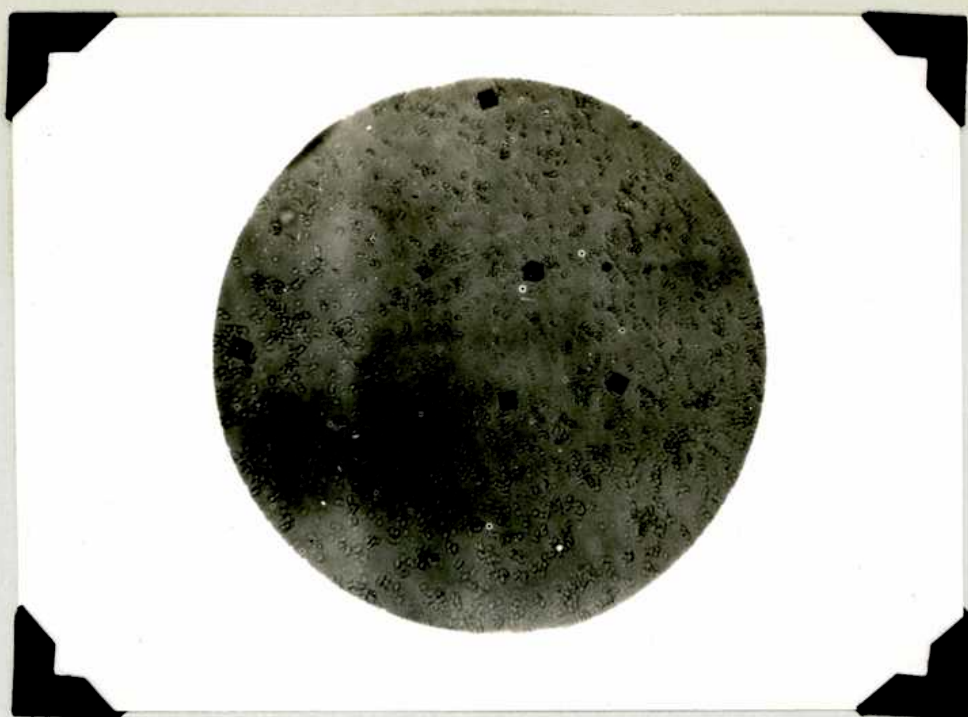
R.Balch, Jr.- MICROCHEMICAL ANALYSIS AND ITS APPLICATIONS.- Chemistry and Industry.- pag. 605 (1941).-

M.O.Hillis.-THE HISTORY OF MICROANALYSIS.-J.Chem.Education- vol.22.- pag. 348 (1945).-

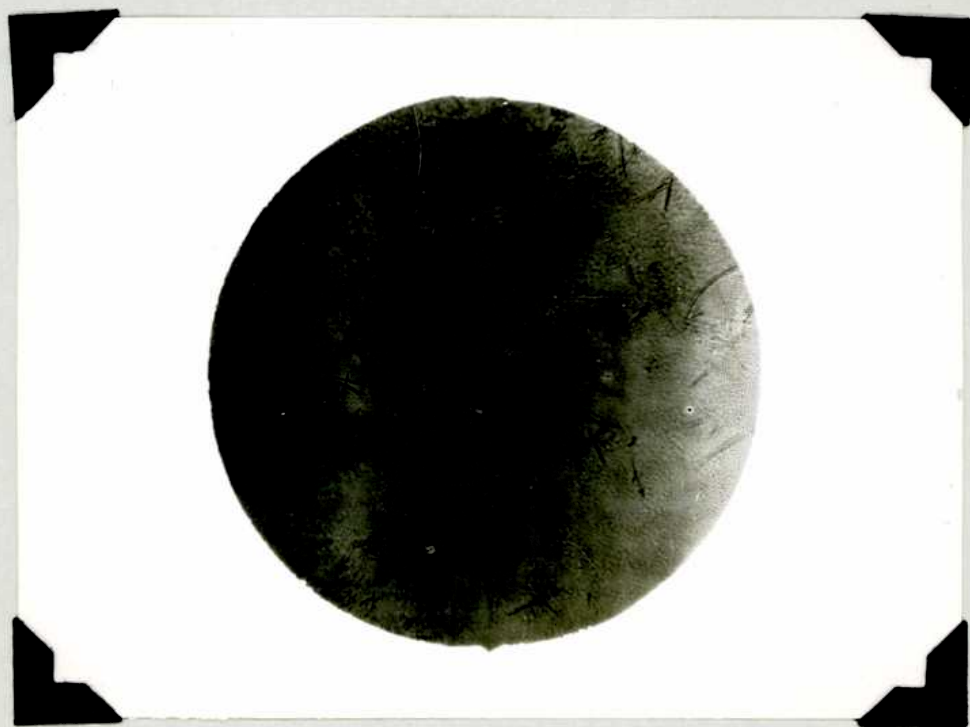
A.Lacourt.-MICROCHEMISTRY IN THE SERVICE OF SCIENCE AND INDUSTRY.- Ind.Chem.Belge- vol. 11- pag. 105 (1940).-

G.W.Brown and L.Smith.- QUALITATIVE MICROANALYSIS OF NON-FERROUS METALS.- Proc. Iowa Acad. Sci.-vol.49- pag. 323 (1942).-

E.Nadler.-CURRENT REVIEW OF THE LITERATURE OF MICROCHEMICAL WORK.- Miktochemie- vol. 28 y 29.-

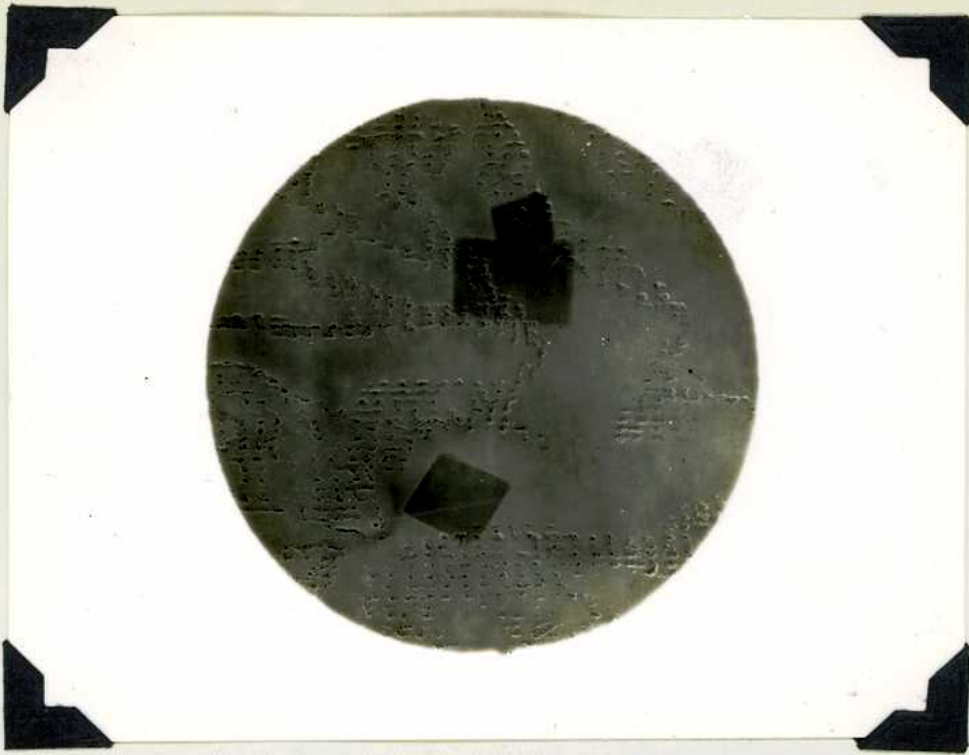


crisales de $\text{Pb.Cu.K}_2 (\text{NO}_2)_6$ - plomo en latón.

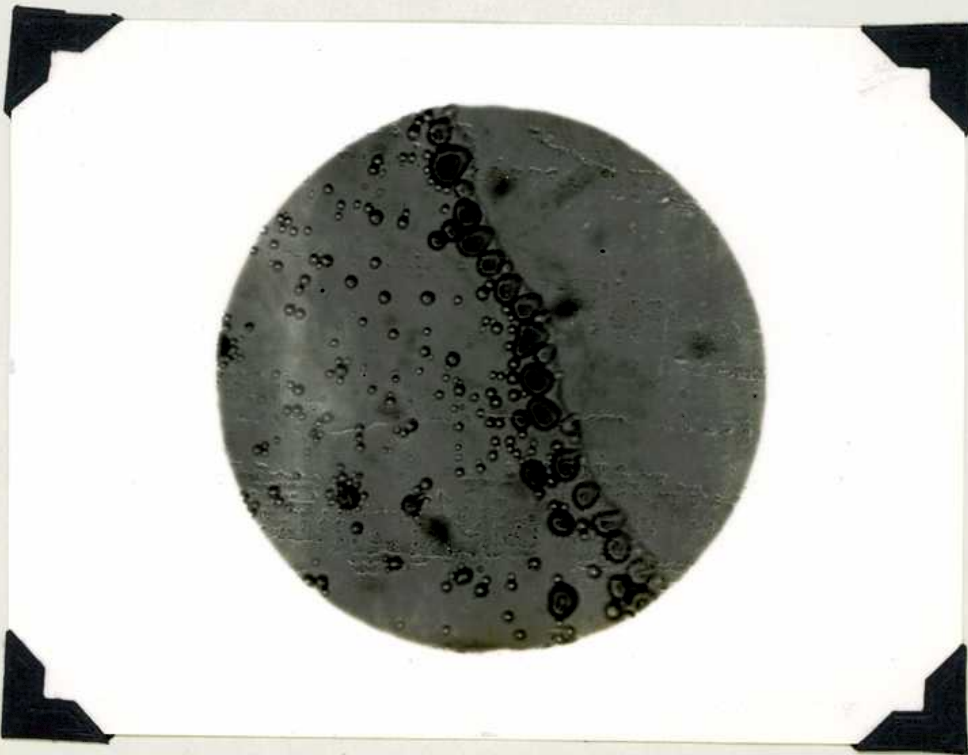


crisales de Niquel-dimetilgloxima.- níquel en latón.

FCFNA

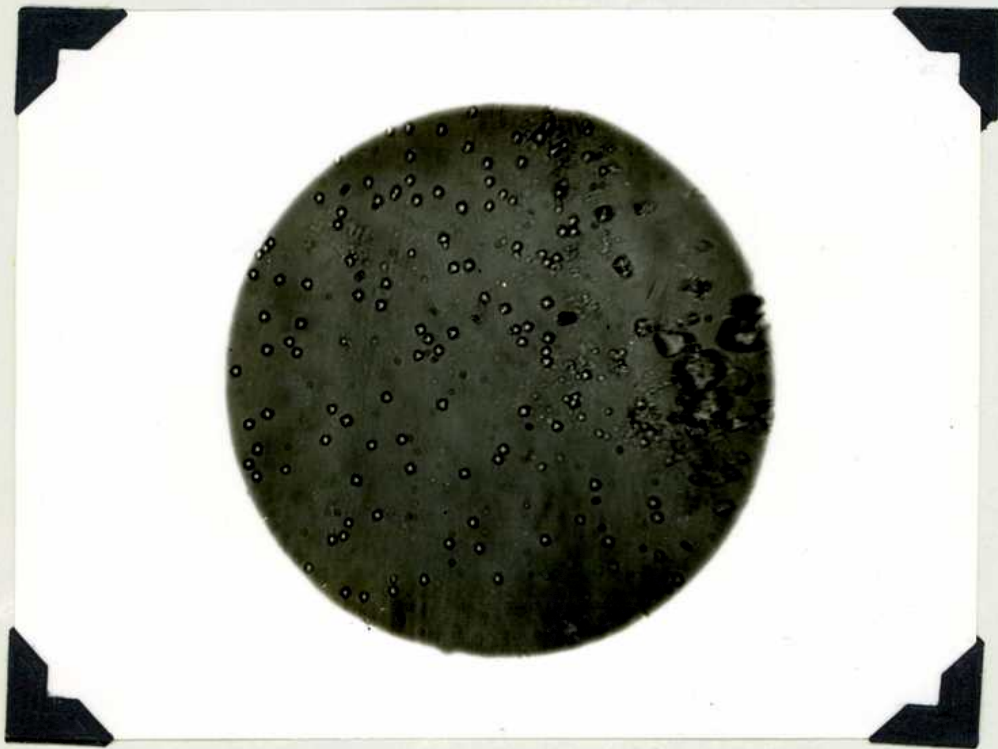


cristales de Tiocianato de hierro y piridina



gotas oleosas correspondientes al complejo de
Tiocianato de hierro y piridina

FCFN-BA.



crisales de $\text{Cs}_2 \text{Cl}_5 \text{Sn}$ - estano en latón