

Tesis de Posgrado

El ácido picrolónico en el análisis químico cualitativo microcristaloscópico

Deyheralde, Alberto Eduardo

1950

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:

Deyheralde, Alberto Eduardo. (1950). El ácido picrolónico en el análisis químico cualitativo microcristaloscópico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0635_Deyheralde.pdf

Cita tipo Chicago:

Deyheralde, Alberto Eduardo. "El ácido picrolónico en el análisis químico cualitativo microcristaloscópico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0635_Deyheralde.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

T.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

87

EL ACIDO PICROLONICO

EN EL ANALISIS QUIMICO CUALITATIVO MICROCRISTALOSCOPICO

Folios: 635

TESIS

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

ALBERTO E. DEYHERALDE



1950

AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN MARTIN

Agradezco al Profesor Dr. Arnaldo Ruspini la dirección y asesoramiento de este trabajo de tesis.

Agradezco igualmente a los Doctores Osmán Moyano y Cosme Lazzaro, Rector y Jefe del Laboratorio de Química, respectivamente, del Colegio Nacional de Buenos Aires, que han permitido la realización de parte de este trabajo en el Laboratorio de Química del citado Colegio Nacional.

Agradezco finalmente a todos aquellos, que generosamente han colaborado conmigo facilitando la diversidad de instrumental y drogas requeridas para estos ensayos.-

I N T R O D U C C I O N

Este trabajo tiene por objeto el estudio del ácido picrolónico dentro del análisis químico cualitativo microcristaloscópico.-

El ácido picrolónico, como podrá apreciarse leyendo la introducción histórica, parece no tener una larga carrera dentro del campo de la microcristaloscopia. Su uso parece haber quedado siempre restringido a unos pocos cationes, sin que nadie haya buscado efectuar una revisión amplia y completa de todos los cationes que generalmente sirven de base al estudio de los reactivos de los metales.

Es debido a ello, que hemos decidido efectuar este trabajo, contando con el asesoramiento del Profesor Dr. Arnoldo Ruspini, quien accedió apadrinar estos ensayos que han tenido por finalidad determinar las condiciones de reacción del ácido picrolónico con la mayor parte de los cationes comunes y no comunes, que figuran en la Tabla de Mendelejeff.-

No pretendemos con ello haber agotado el tema, pues las dificultades respecto a la obtención de drogas y reactivos, como es del dominio público, son grandes, y así hemos debido dejar de lado todo el grupo conocido generalmente como las "Tierras Raras" esperando que algún otro estudioso recogerá el tema y pondrá el broche final a este ensayo sobre el comportamiento del ácido picrolónico.-

Sólo nos queda esperar que el conjunto de conocimientos indicados a lo largo de estas páginas resulte útil al estudioso y con ello vaya acrecentándose la comprensión de la importancia del microanálisis en el país.-

Las técnicas microquímicas han alcanzado en los últimos años un gran desarrollo. Son indiscutibles las ventajas que la aplicación de estas técnicas reportan al analista en lo que respecta a tiempo, economía y comodidad. Los inconvenientes de operaciones tales como filtración, lavado, evaporación, etc., quedan prácticamente eliminados al operar con volúmenes nunca mayores que los correspondientes a unas pocas gotas. Además la utilización de reactivos específicos, permite suprimir, en general, las separaciones comunes de la química analítica.

Desde el punto de vista económico, hay una gran ventaja en las pequeñas cantidades de los reactivos empleados, que si bien deben ser de gran pureza, resultan a la larga mucho más baratas porque duran mucho, y además requieren para su utilización poco material y un costo mínimo.

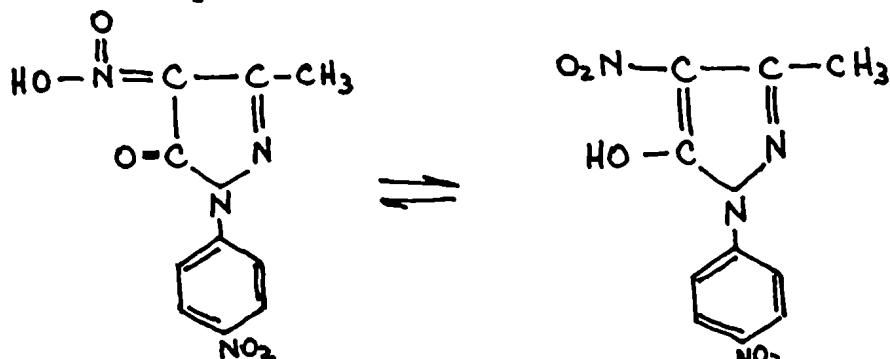
Se requieren además cantidades mínimas de muestra lo cual permite operar en la mayoría de los casos sin destruir totalmente la muestra y en muchos casos, es posible trabajar sin modificar sensiblemente la cantidad o la superficie de los objetos a analizar.-

No debemos tampoco dejar caer en el olvido, la rapidez de estos ensayos que permiten, en un tiempo comparable a las cantidades con que se opera, efectuar análisis completos de las muestras presentadas.-

No debe pensarse, sin embargo, que el análisis microquímico es una panacea para el analista. Debe éste proceder siempre con sano criterio para sortear las dificultades que se presentan a su paso y saber, mediante la aplicación de diversas reacciones, que limitan los factores intervinientes llegar a resultados concordantes en un todo con el fin propuesto frente a una muestra determinada.-

EL ACIDO PICROLONICO

El ácido picrolónico es una dinitro-fenil-metil-pirazolona.-
 Más exactamente, la 1-(p-nitro fenil)-3-metil-4-nitro-5-pirazolona y su forma de presentación es un equilibrio entre estas dos fórmulas



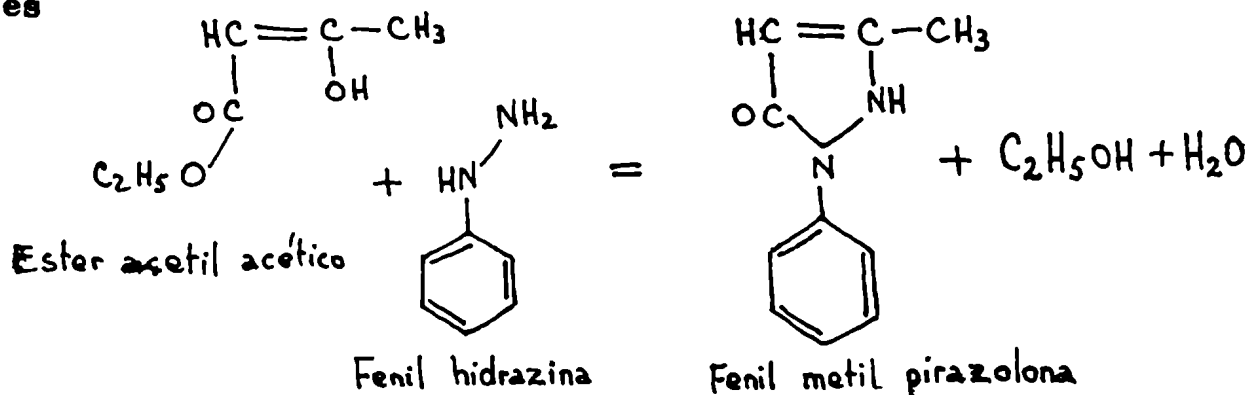
Su preparación se efectúa de acuerdo a la siguiente técnica, que consignamos, puesto que si bien nosotros tuvimos la suerte de encontrar y poder utilizar la droga ya preparada ("Picrolonic acid B.D.H." Spot Test Reagent) Es conveniente conocer la manera de preparar el reactivo, de modo tal que una escasez de este reactivo poco común, no sea obstáculo insalvable para la ejecución de algún trabajo utilizándolo.

La primera parte de la operación de síntesis es la obtención a partir de la fenil hidrazina y del éster acetil acético de la FENIL METIL PIRAZOLONA, base de la síntesis del ácido picrolónico.-

PREPARACION DE LA FENIL METIL PIRAZOLONA.-

Colocar en una cápsula y calentar a baño maría 25 g. de fenil hidrazina y 31,5 g. de éster acetil acético, ambos recién destilados. Obsérvase al principio la separación de un aceite, que después de calentar varias horas se transforma en una masa dura. Esta masa se coloca junto con un volumen igual de acetona y se la deja estar entre hielo para que cristalice.-

Una vez cristalizada, procedemos a filtrarla por un embudo de Buchner mediano, aplicado a un kitasato chico. Filtro, presiono los cristales obtenidos, los enjuago y lavo con un poco de éter. Lavo con agua y los cristalizó en agua. Se obtienen así, unos 33-38 g. de un producto incoloro de P.f. 127° casi insolubles en agua fría y muy solubles en alcohol. La reacción que se produce es



Esta cantidad de fenil metil pirazolona nos sirve para preparar el ácido picrolónico en más de una vez, ya que no conviene, por la forma de trabajar operar con más de 25 g. de fenil metil pirazolona, por vez.

PREPARACION DEL ACIDO PICROLONICO.-

Se prepara inicialmente un ácido nítrico al 90% ($d_4^{20} = 1.495$) diluyendo con agua, al mismo tiempo que refrigeramos, $67,5 \text{ cm}^3$ del ácido de 99,5% llamado ácido de Valentiner, hasta un volumen de 75 cm^3 . Recomendamos muy especialmente este paso debido a que mucho ácido nítrico fumante pro-analysi, que hoy se expende en el comercio no corresponde con las especificaciones de la American Chemical Society o de la Farmacopea Argentina o Norteamericana y trae una concentración de NO_3H no superior a un 70% cuando en realidad debe ser del 99,5% o superior. La utilización de este ácido de una concentración menor, que se diluye aún más, puede muy bien ser la explicación de los rendimientos pobres y de las nitraciones defectuosas que aparecen en este tipo de síntesis.-

Este ácido se coloca en un matraz de $\frac{1}{2}$ litro y vamos añadiendo a él, los 25 g. de pirazolona, en porciones de 1 g. aproximadamente, enfriando bien con hielo. La pirazolona se disuelve en el ácido con color pardo oscuro produciéndose una violenta reacción, se agita bien esperando a que se pase, antes de añadir una nueva cantidad. De esta manera se puede mantener la temperatura entre 10° y 15°C .

Al saturarse el ácido con pirazolona, una vez que hemos añadido aproximadamente la mitad de la pirazolona, comienza a producirse una abundante cristalización; pero si mantenemos una agitación frecuente y enérgica podemos añadir el resto de la pirazolona en la forma ya indicada.

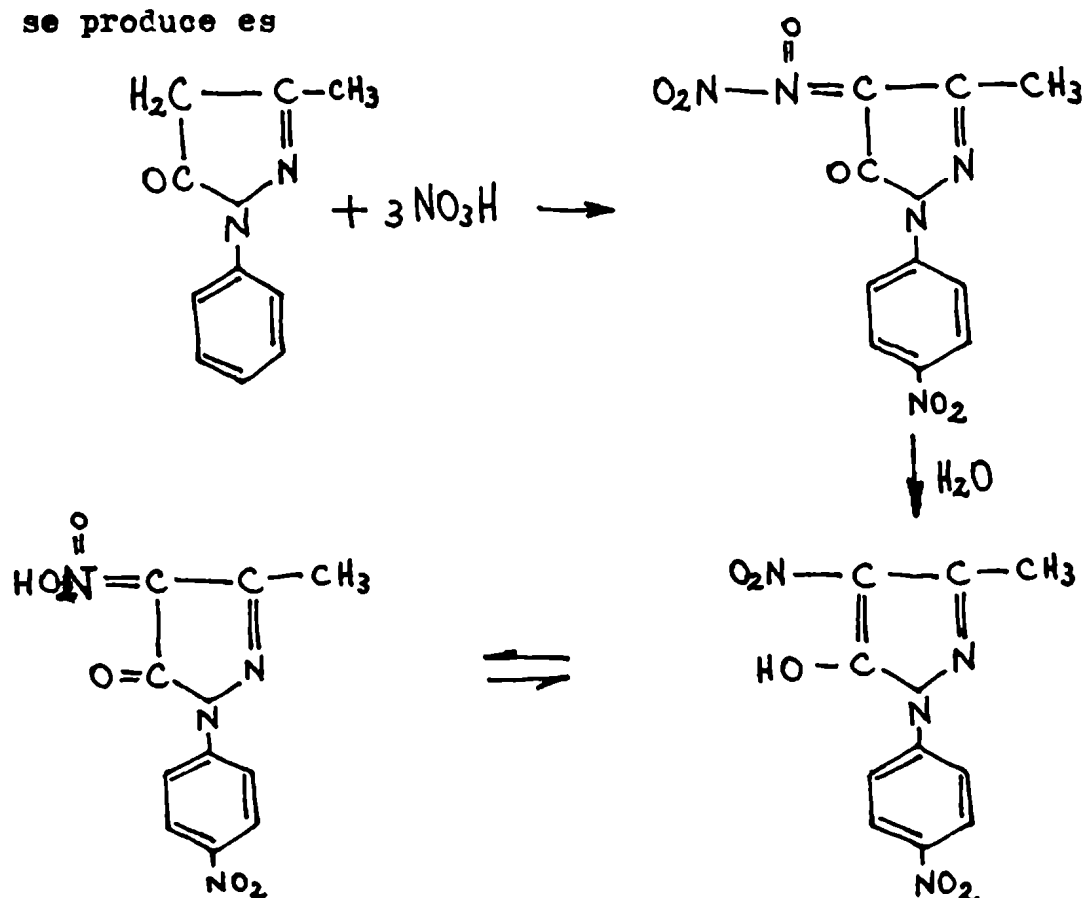
Los cristales formados por el éster nítrico del ácido picrolónico se enjuagan sobre lana de vidrio y se lavan, primero con ácido nítrico diluido y después con agua, hasta que no tengan más reacción ácida.

El producto crudo, finamente molido, lo hidrolizamos con 6 veces su peso de ácido acético al 33% calentando a baño maría a 60° con agitación continua. Los cristales pardo amarillentos que quedan en suspensión en el líquido van tomando poco a poco un color amarillo verdoso, el producto crudo desaparece y en cambio, el líquido se llena de una masa cristalina copiosa. A los 20-40 minutos la saponificación es completa. Dejamos enfriar filtramos por succión y enjuagamos y lavamos con agua.-

PURIFICACION DEL ACIDO PICROLONICO.-

Debemos ahora purificar el ácido picrolónico crudo. Para ello se lo transforma en la sal de sodio amarilla lo cual se efectúa moliéndolo bien con solución concentrada de carbonato de sodio. Al cabo de un tiempo de terminada la efervescencia que se produce, lo enjuagamos y cristalizamos en alcohol diluido (1:5).-La sal sódica pura se desdobla calentando con HCl al 20% con lo cual se separa el ácido picrolónico en forma de polvillo amarillo muy fino que se enjuaga y lava bien con agua.-

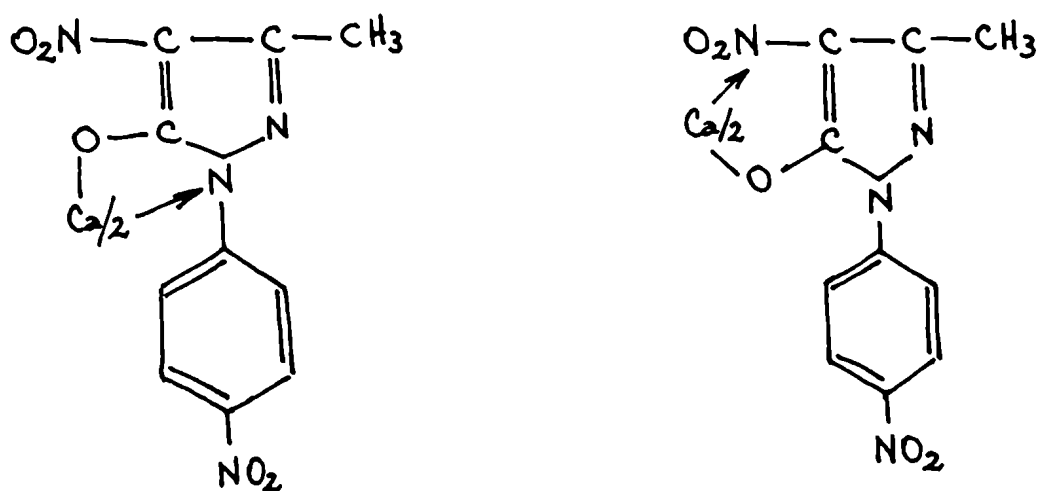
Se obtienen unos 14-18 g. de rendimiento de un polvo amarillo muy fino de un P.f. 124-125° (calentando rápidamente) con color oscuro y desprendimiento de gases. Es poco soluble en agua y soluble en alcohol. La reacción que se produce es



Como puede apreciarse observando la fórmula, los grupos reactivos son



y los compuestos que se forman son del tipo quelato, lo cual llevaría a la suposición que el ácido picrolónico debe ser capaz de reaccionar con bastantes cationes, suposición que como veremos en el transcurso de este trabajo se vio plenamente confirmada por los numerosos ensayos efectuados. Por ejemplo, los complejos cálcicos del ácido picrolónico tienen la siguiente fórmula



BIBLIOGRAFIA.-

- _____ Arch. d. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 247, 112 (1907)
- _____ L. Hugounenq, G. Florence & E. Couture. Bull. soc. chim. biol. 7, 58-60 (1925)
- _____ E. Fourneau & A. Mandinaveitia. Síntesis de medicamentos orgánicos. Madrid 1921 pag. 345
- _____ L. J. Desha & L. H. Farinholt. Experiments in Organic Chemistry. New York 1938 pag. 160
- _____ C. A. Rojahn & F. Giral. Productos Químicos y Farmacéuticos, México 1946 Vol. III pag. 1801-1808
- _____ L. Vanino. Handbuch der preparativen chemie. Stuttgart 2a. edición 1937 Tomo II (Orgánica) pag. 773
- _____ R. J. Williams, R. Q. Brewster. A laboratory manual of organic chemistry 3a. ed. New York 1939 pag. 191
- _____ J. Schwyzer. Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch technischer Produkte Berlin 1931 pag. 164

EL ACIDO PICROLONICO EN EL ANALISIS QUIMICO

INTRODUCCION HISTORICA

Las primeras indicaciones respecto al ácido picrolónico aparecen en el Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2597 (1883) en el cual se hace mención al método de Bertram (Diss. Jena 1882) para la preparación del ácido mencionado. Digamos de paso que el método de Bertram adolece del gran defecto que su rendimiento suele ser sumamente bajo y muchas veces practicamente nulo. El método que se emplea hoy, es casi sin variantes, el método de Hugouneq, Florence y Couture indicado más arriba y que apareció en el Bull. soc. chim. biol. 7, 58-60, 1925.-

Recién en el año 1923 aparece la primera cita acerca del empleo del ácido picrolónico en el análisis químico: J. Kisser (Mikrochemie 1, 25, 1923) lo emplea para individualizar calcio en forma micro e histo química, aclarando que se trata de un ensayo sensible para calcio y que si bien otros cationes, por ejemplo plomo y cobre, también forman precipitados insolubles no influyen en la cristalización del compuesto de calcio.

Casi 10 años después Percy L. Robinson & W.E. Scott (Z. anal. Chem. 88, 417-31, 1932) retoman el estudio de este reactivo, indicando que únicamente han hallado el trabajo de J. Kisser como antecedente en este campo y consignan en su memoria haberlo aplicado para Magnesio, Bario, Calcio y Estroncio, vale decir los Alcalino-térreos. Emplean como reactivo una solución de sal sódica del ácido picrolónico, indican las concentraciones límites para estos cationes estudiados ($0,00125 \text{ N Cl}_2\text{Ba}$; $0,033 \text{ N Cl}_2\text{Sr}$ y $0,002 \text{ N Cl}_2\text{Ca}$) informan acerca de la gran tendencia del picrolonato de magnesio de permanecer en estado de sobresaturación. Trabajaron siempre en escala macroquímica y hallaron la composición de los precipitados y su solubilidad. Proporcionan también en su trabajo un estudio crítico acerca del empleo del picrolonato de calcio como reactivo cuantitativo en lugar del oxalato de calcio. En lo que respecta a las microfotografías, acompañan las de los cationes alcalino-térreos estudiados, informando que los cristales de calcio y estroncio obtenidos por cristalización en agua son parecidos pero distintos de los de bario. Efectuando una recristalización en alcohol absoluto, las sales de estroncio y bario tienen forma cristalina distinta

de la del calcio y magnesio, pero semejante entre sí.

Casi simultáneamente con este trabajo, R. Dworzak y W.R. Rohrwig (Z.anal.chem. 86,98 (1931)) publican un trabajo acerca de la determinación cuantitativa del calcio por medio del ácido picrolónico, encontrando que 'molestan' los siguientes cationes: Cobre-Plomo-Potasio y Torio.-

Al año siguiente del Trabajo de Robinson y Scott, se publica en el Zeitschrift für Analytische Chemie otro trabajo referente al empleo del ácido picrolónico como reactivo analítico cuantitativo: F.Hecht, W.Reich-Rohrwig y H. Brantner (Z.anal.chem., 95,152,1933) lo aplican para plomo e indican que también se puede dosar hierro por este procedimiento. Trabajan con técnicas de macroquímica y anotan como interferencias los álcalis (Na y K), el ión amonio y el calcio. Al igual que otras técnicas cuantitativas ya indicadas y otras que citaremos más adelante, todas ellas indican como cantidad de catión determinable: 0,1 g.

En ese mismo año de 1933, se publican una serie de trabajos; por una parte Alten, F.H.Weiland y E.Knippenberg (Biochem.Z., 265,85 (1933) utilizan el reactivo para calcio, continuando y revisando los trabajos de Dworzak y Reich-Rohrwig sobre la determinación cuantitativa del calcio. Por otra parte J. Volmar y M. Leber (J.Pharm. chim. (8), 17,125,366,427 (1933) comunican que una solución acuosa de ácido picrolónico forma precipitados con sales de los metales alcalino-térreos y con sales de K - Na - NH₄ pero no forma con las sales de litio. Esto permitiría separar las sales de litio de las de los demás cationes alcalinos. Indican además que puede dosarse potasio y sodio retirando previamente el bismuto, calcio y amonio de la solución.-

En 1935 se publica otro trabajo de F. Hercht y W.Ehrmann (Z.anal.chem. 100,87 (1935) del mismo corte que los anteriores y dedicado a la aplicación del ácido picrolónico a la determinación cuantitativa del torio. No agregan nada nuevo en cuanto a interferencias o forma de eliminarlas, que no haya sido consignado en trabajos anteriores.

Ese mismo año A. Bolliger publica en el Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science (13,75,1935) y en otra revista (J.Proc. Roy.Soc.N.S.Wales 69,68 (1935) los resultados de sus trabajos sobre calcio, encarados siempre en forma cuantitativa.-

De esta misma época son los trabajos de Poluetkoff, N.S. (Mikrochemie 14,265 (1933-34) referentes a la determinación de potasio.

Hay otros trabajos sobre el ácido picrolónico, también de esta época que no mencionamos por carecer de interés desde el punto de vista analítico, tales como el de L. Klein y J. Wilkinson aparecido en *The Analyst* (27,57, (1932) referente a un nuevo método de preparar un picrolonato a partir de un picrato, como método de identificación. En la misma forma muchos otros.

Llegamos así al año 1941 fecha de publicación de la conocida obra de Ibert Mellan "Organic Reagents in Inorganic Analysis" de Blakiston Co. quien hace un resumen aplicativo de todo esto que nosotros hemos desarrollado en forma extensa y con citas completas. Posterior a él nos quedan consignar pocos trabajos.

En 1943, y ya entre nosotros, Benjamín Berisso presenta en "Publicaciones del Instituto de Investigaciones Microquímicas" (7,53-55 (1943), su trabajo titulado: "El ácido picrolónico como reactivo microquímico de un grupo de cationes". Se desprende de él, que también el Zn y el Fe dan reacción con el reactivo indicado, que son los cristales que presentan mayor individualidad, siendo bien diferenciables de todos los otros. Acompaña además la concentración límite para una serie de cationes: Cobalto-Calcio-Plomo-Estroncio-Manganeso-Hierro-Cobre y Zinc. Indica la forma de trabajar con el ácido picrolónico, técnicas que ha sido adoptada por nosotros, al considerar las varias existentes, por ser la mejor de todas en cuanto a sencillez y rapidez de trabajo. La solución de ácido picrolónico que empleamos es la aconsejada por él, siguiendo a Rosenthal. Anota también Berisso que las mezclas de cationes suelen dar trabajo en su diferenciación por la facilidad de producir cristales mixtos al precipitar simultáneamente varios cationes.

Al año siguiente, o sea 1944, encontramos dos nuevos trabajos sobre el ácido picrolónico. Unos de ellos de GUNTHER COHN y KOLTHOFF, se refiere a la determinación de calcio por medio del ácido indicado y la medición polarográfica del ácido picrolónico residual. Obtienen como conclusiones que una solución 0,25 M de ClK no interfiere para la determinación de calcio presente en una solución 0.01 M. Encuentran además, que el Na-K-NH₄ y Mg interfieren por la solubilidad limitada de sus picrolonatos y que el ión sulfato y el ión fosfato pueden coprecipitar con sus compuestos cálcicos. De todos los cationes, consignan que el Mg es el más molesto pero que pue-

de llegarse a determinar calcio en presencia de 10 veces más magnesio sin que interfiera pues queda en solución sobresaturada. Por otra parte anota que el sulfato y el fosfato hasta una solución 0,25M no molestan prácticamente.

Otro trabajo importante por su aplicación microcristalina es el de Eisenberg & Keenan presentado en el Journal of the Association of Official Agricultural Chemists 27,177-79 (1944) y titulado "La identificación microscópica de sodio y potasio por medio de sus picrolonatos cristalinos". Empleando el reactivo en solución alcohólica al 50% determinan Na y K en solución o directamente sobre el sólido, observando la formación de agujas amarillas que aparecen en forma de agregados aciculares que parecen surgir directamente del pequeño fragmento de material en estudio. Indican las constantes ópticas de los picrolonatos de Na y K, las interferencias observadas (Calcio-bario-estroncio-amonio-litio-plomo-cobalto y magnesio) y explican las formas cristalinas de cada una de ellas así como la manera de identificarlas en presencia una de otra: distinto hábito cristalino, distintas constantes y propiedades ópticas; concluyen recomendando el método del ácido picrolónico para Na y K en su aplicación en el análisis bromatológico de alimentos y drogas.-

EL ACIDO PICROLONICO EN EL ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO.-

Si bien el interés nuestro, en lo que respecta a este trabajo sobre el ácido picrolónico en el análisis químico microcristaloscópico, es de naturaleza principalmente cualitativa, no queremos dejar de reseñar, aunque más no sea en forma breve y concisa, la gran aplicación que se ha buscado dar, especialmente en cierta época, al ácido picrolónico dentro de la química analítica cuantitativa.

Ya hemos puntualizado a lo largo de nuestra introducción histórica una serie de trabajos, en los cuales la aplicación del ácido picrolónico correspondía a la de un reactivo de macroquímica. Veamos ahora esto con un poco más de detalle efectuando la síntesis de los trabajos que se refieren a cada catión.-

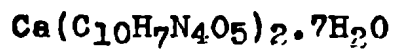
CALCIO.- Rudolf Dworzak y Wilhem Reich-Rohrwig publican en el Zeitschrift für Analytische Chemie, 86, 98 (1931) un trabajo sobre la estimación cuantitativa del calcio por medio de su sal del ácido picrolónico. Efectúan en este trabajo, una revisión sumamente completa de la aplicación del reactivo, estudio de la solubilidad de la sal, reactivos empleados, análisis de la sal, aplicación del reactivo a la estimación microquímica.

A. Bolliger es autor de una investigación similar aparecida un poco después en un periódico australiano (Australian J. Expt. Biol. Med. Sci., 13, 75 (1935) y finalmente

I. M. Korenman en el Zavoskaya Lab., 6, 1461 (1937) también informa haber estudiado el dosaje cuantitativo de este catión con el reactivo indicado.

Estos tres trabajos recomiendan una solución de 2,64 g. de reactivo en 1 litro de agua caliente, dejar enfriar y filtrarla.

TECNICA CUANTITATIVA.- A una solución neutra al tornasol que no contiene más de 0,1 g. de calcio y que puede contener además hasta 1 gramo de Mg álcali o sal de amonio, agregar pequeñas cantidades del reactivo (ácido picrolónico) hasta la formación de un precipitado. Si el precipitado no está en estado cristalino, calentar la mezcla hasta su transformación en cristalino. Se continúa añadiendo el reactivo hasta que la precipitación sea completa y luego un exceso, equivalente a 1 vez el volumen del reactivo utilizado. Se deja reposar la mezcla durante varias horas, se filtra por Buchner, lava con agua y se seca a la temperatura ambiente, pesándolo como



Los autores mencionados recomiendan mucho el secado lento, para permitir la transformación del precipitado de amorfo a cristalino, cosa que un secado rápido con P_2O_5 no permitiría. Efectúan el ~~secado~~^{secado} extendiendo el precipitado en un secador con Cl_2Ca y llegan a los dos a tres días a constancia de peso (R. Dworzak y W. R. Rohrwig). Como puede apreciarse el método no es de aplicación práctica para dosajes de calcio ya que se trata de una técnica sumamente larga y que requiere varios días de trabajo.

Otro trabajo posterior sobre el calcio es el de Gunther Cohn y I. M. Kolthoff "determination of Ca by precipitation with picrolonic acid and polarographic measurement of the residual picrolonic acid" aparecido en el Journal of Biological Chemistry Vol. 147, 705 (1943).

Trabajen también con una solución del reactivo aprox. 0.01 M (solución saturada) siguiendo a Dworzak y Reich-Rohrwig preparada disolviendo ácido picrolónico, recristalizado de ácido acético al 33% en agua, en un litro de agua a fin de tener una solución saturada a la temperatura ambiente; dejaban la solución durante un día en un baño de vapor y luego una vez que hubiera alcanzado la temperatura ambiente procedían a filtrarla, dejándola previamente depositar durante varias jornadas. Conseguían de esta manera que la solución se mantuviese límpida durante mucho tiempo y que su título no variase. Titulaban con NaOH libre de carbonatos (solución 0.1M) mediante una microbureta y empleando fenolftaleína como indicador. Aconsejan guardar el reactivo en frascos de vidrio Pyrex pues el vidrio ordinario reacciona con el ácido picrolónico que va disolviendo paulatinamente el calcio del vidrio.

Indican como solubilidad del picrolonato de calcio la cantidad de 9,6 mg. de calcio por litro. Según estos autores, soluciones 0.01 M de calcio pueden dosarse en presencia de soluciones 0.25 M de ClK. Anotan como interferencias el Na, K, NH_4 , Mg y el ión sulfato y fosfato que pueden coprecipitar con sus compuestos cálcicos, aunque hasta soluciones 0,25 M prácticamente no "molestan". De todos ellos el más incomodo es el Magnesio pero puede llegarse hasta 10 veces más magnesio que calcio sin que interfiera pues queda en solución supersaturada (16,5 : 1 relación molar).-

Antes de concluir con el ión calcio, el más estudiado desde el punto de vista cuantitativo, debemos agregar que si bien R. Dworzak y W. R. Rohrwig se manifiestan partidarios del empleo de este reactivo en reemplazo de

otros, para la estimación gravimétrica del citado metal alcalinotérreo, un trabajo posterior, del cual son autores Percy L. Robinson y W.E. Scott (Z. anal. chem. 88, 417-31 (1932) "The picrolonates of the alkaline earth metals" tras presentar los estudios de la solubilidad y composición de los picrolonatos de magnesio, bario, calcio y estroncio indican que las ventajas que se asigna al empleo de la sal de calcio, para su estimación cuantitativa, no parecen ser muy sólidas. Queda pues, como se ve, abierta la puerta para que algún estudioso recoja el tema y vea si en realidad se encuentra justificado y más conveniente el empleo del ácido picrolónico como reactivo gravimétrico del calcio.-

PLOMO.- Sólo hemos hallado un trabajo en la bibliografía, referente a la utilización del reactivo en estudio, para el dosaje cuantitativo del plomo.

Continuando los trabajos ya mencionados de Dworzak y R. Rohrwig, se publica en 1933, también en el Zeitschrift für Analytische Chemie (95, 152, 1933) un trabajo de F. Hecht, Wilhem Reich-Rohrwig y Hermann Brantner acerca de la determinación cuantitativa del plomo por medio de su sal del ácido picrolónico. En la misma forma ya indicada para el trabajo de Dworzak y R. Rohrwig sobre el calcio, el de Hecht, R. Rohrwig y Brantner indica la utilización del reactivo en la misma forma (solución acuosa 0,264%) y dan como técnica operar con unos 50 ml. de una solución neutra de nitrato de plomo, libre en lo posible de sales de amonio y álcalis, añadirle gota a gota 100 ml. de reactivo y luego un exceso de 50 ml. de reactivo de golpe. Enfriar a 5°C, filtrar, lavar con un poco de agua helada, secar a 130°C durante dos horas y pesar los cristales amarillo verdosos de



TORIO.- Dos años después de la aparición del trabajo arriba mencionado sobre el plomo, publican Friederich Hecht y Walter Ehrmann (Z. anal. chem., 100, 87 (1935) el resultado de sus estudios acerca del dosaje de torio por medio de su sal del ácido picrolónico. Al igual que los trabajos de Dworzak y R. Rohrwig sobre el calcio y el de Hecht, R. Rohrwig y Brantner referente al plomo, este trabajo sigue el mismo corte de los anteriores y acompañan solubilidad, análisis, condiciones experimentales, estimación cuantitativa en escala microquímica.

La técnica gravimétrica es un poco más compleja que en los casos anteriores. Operan con 0,1 g. de torio y anotan como interferencias calcio,

plomo y los metales raros asociados con el torio. Sus reactivos difieren algo y es así como emplean en lugar de la solución acuosa saturada de reactivo, una solución preparada disolviendo 4 g. de ácido picrolónico en 8 ml. de ácido acético glacial y diluyendo a 160 ml. de agua. Emplean NO_3H al 10%, ácido abético C.P., solución de acetato de amonio al 20% y solución de hidróxido de amonio al 10%. A 100 ml. de solución conteniendo aproximadamente 0,1 g. de torio, añadir hidróxido de amonio para hacer la solución débilmente alcalina, agregar NO_3H al 10%, por gotas, a fin de que disuelva el precipitado de $\text{Th}(\text{OH})_4$, y luego agrega 5 ml. de ácido acético. Hervir, añadir lentamente 30 cc. de reactivo (ácido picrolónico). Si no se observa formación de precipitado agregar solución de acetato de amonio hasta que el precipitado que se forma no se redisuelve y luego añadir otros 30 cc. de la solución del reactivo. Hervir suavemente durante 5 minutos, agregar 5 ml. de la solución de acetato de amonio y diluir a 200 ml. Enfriar, separar por filtración con un Buchner los cristales rojos, pálidos de picrolonato de torio, lavar con agua hasta que las aguas de lavado no tengan más color amarillo y secar al aire hasta que se alcance constancia de peso.-

Y con esto, damos por terminada la parte de introducción del trabajo que nos propusimos efectuar. Se observa, comparando el número de cationes tratados que aun queda amplio campo de estudio dentro de la química analítica cuantitativa para el empleo futuro del ácido picrolónico como reactivo gravimétrico.-

EL ACIDO PICROLONICO EN LAS DIVISIONES ANALITICAS

El estudio del comportamiento del ácido picrolónico dentro de las divisiones analíticas permitió determinar su aplicación como reactivo micro-
oristaloscópico.-

Se utilizaron las siguientes divisiones analíticas clásicas.-

1a. DIVISION.-

Cationes que precipitan con HCl 3 N

Hg₂⁺⁺ Ag⁺ Pb⁺⁺ Tl⁺ Tungstatos Niobatos Tantalatos

2a. DIVISION.-

Cationes que precipitan con SH₂ en medio HCl 0,3 N

GRUPO (A) Sulfuros insolubles en S(NH₄)₂

Hg⁺⁺ Pb Bi Cu⁺ Cu⁺⁺ Cd Pd Rh Os Ru Re

GRUPO (B) Sulfuros solubles en S(NH₄)₂

As (arsenioso y arsénico) Sb (antimonioso y antimónico)
Sn (estañoso y estánico) Au Pt Mo Se Te Ir Ge(germánico)

3a. DIVISION.-

Cationes que precipitan con SH₂ en medio amoniacal

Fe⁺⁺ Fe⁺⁺⁺ Al Cr Mn Ni Zn Co Be Zr Th Tl Ce Y
La Pr Ta Cb U (uranilo y uranoso) Ga In V Tl (tálico)

4a. DIVISION.-

Cationes que precipitan con CO₃(NH₄)₂

Ca Sr Ba

5a. DIVISION.-

Cationes que no precipitan con los anteriores

Na K NH₄⁺ Cs Rb Li Mg

Antes de entrar a consignar en detalle el comportamiento de cada uno de estos cationes con el reactivo en estudio, vamos a indicar la forma general de operación seguida a lo largo de todo este trabajo.-

CONDICIONES DE TRABAJO

REACTIVO.- Se empleó el reactivo preparado en la forma aconsejada por Benjamín Berisso (Publicaciones del Instituto de Investigaciones Microquímicas 7,53-55 (1943) quien siguiendo a Rosenthaler recomienda la preparación siguiente:

Acido picrolónico	0.1 g.
Alcohol etílico	8.0 g.
Agua destilada	7.0 g.

La solución anterior se diluye en dos partes de agua destilada. De acuerdo con estas indicaciones se preparó el reactivo empleando como droga "Picrolonic acid B.D.H. Spot Test Reagent".

Una serie de precauciones tuvieron que ser tomadas en la preparación del reactivo; precauciones comunes a todos estos trabajos microcristaloscópicos y además debidas a la naturaleza del reactivo.

La solución fué preparada y siempre guardada en material de vidrio PYREX a fin de evitar contaminación por parte de los cationes del vidrio con los cuales es altamente reactivo, el ácido picrolónico. Se recomienda por otra parte, efectuar, tal como nos lo indicó la experiencia, todos los ensayos en forma seguida pues el reactivo con el correr del tiempo se va contaminando y puede dar lugar a errores grandes en las determinaciones de la concentración Límite.-

Afortunadamente púdose contar con el reactivo ya preparado lo cual nos evitó tener que prepararlo. Para aquellos que no puedan disponer de la droga, hemos consignado al comienzo del trabajo, las técnicas de preparación, que, a nuestro juicio no ofrecen dificultades mayores.

CATIONES.-

La extrema sensibilidad de las reacciones microquímicas obliga a todos aquellos que las usan disponer para todas las operaciones, de drogas, reactivos y material, en las condiciones óptimas de trabajo. Las drogas que se han de emplear para preparar las soluciones deben satisfacer los más altos standards de pureza. Esto no es fácil de conseguir en las épocas actuales. Unamos a ello, la necesidad de que las sales sean solubles en las cantidades deseadas, condición harto difícil de satisfacer cuando hay que operar, como en este caso, a un pH 7 riguroso a fin de obtener la formación del compuesto "Quelato", se comprende que no siempre fué fácil encontrar los elementos necesarios.

Pero gracias a la excelente buena voluntad de todos los poseedores de drogas analíticas y a los recursos de la química mineral, pudimos poco a poco ir formando nuestro equipo de drogas. En su gran mayoría son drogas de casas muy conocidas, tanto europeas como americanas y en cada caso al referirnos en especial a cada catión hacemos mención de la sal empleada junto con todas las informaciones que pudimos obtener respecto de la pureza y origen de la misma.

Se prepararon las soluciones al UNO por CIENTO (1%) pesando cantidades tales de sal que en los 10 ml. de solución que se preparaba hubiese 100 mg. del catión en estudio. En ciertos casos de metales muy escasos, se prepararon cantidades menores de solución, puesto que el volumen empleado en este tipo de trabajos, una gota por ensayo, permite operar con cantidades ínfimas de material. Únicamente así pudo alcanzarse la pequeña cantidad disponible.

SOLUCIONES.-

Cada una de las soluciones preparadas, disolviendo las cantidades pesadas de droga en agua destilada, se guardó en recipientes de vidrio Pyrex cerrados por un tapón horadado que permitía el paso de una pequeña pipeta, también de vidrio Pyrex, individual para cada solución a fin de evitar contaminaciones. Se cuidó especialmente el agua destilada empleada en la preparación de las soluciones sometiénola previamente a todos los ensayos que nos podían indicar cualquier contaminación o la presencia de cualquier posible causa de error.

Las diluciones sucesivas se efectuaban en las cavidades de placas de toque, de cada una de las cuales se tomaba con una pipeta individual, para cada dilución, las gotas de la solución en estudio. - En la misma forma cuando se estudiaba las proporciones límites así como también la resolución de mezclas complejas de cationes, se preparaban las diversas mezclas en las placas de toque.

ENSAYOS.-

Finalmente antes de tratar cada catión individualmente anotemos en qué forma efectuábamos los ensayos. Aquí también hemos seguido a Berisso y por lo tanto hemos efectuado una serie de ensayos orientadores al principio, en frío y en caliente, del reactivo solo y con los diversos cationes, en todos los grados de dilución, en presencia de pequeñas

cantidades de ácidos minerales, de ácido acético, en presencia de álcalis, de amoníaco, de hidróxido de sodio y de potasio, para ver qué pasaba en cada caso y poder acostumbrarnos a distinguir las formas cristalinas de cada catión. Colocábamos, en el caso de una reacción en frío, una gota de la solución en estudio y sobre ella una gota del reactivo. Procedíamos luego a un frotamiento, mediante una varilla de vidrio estirada en punta fina y redondeada, de estas dos gotas ya mezcladas en el porta objeto. Se nota la formación de estrías amarillas y observando al microscopio, una vez colocado el cubreobjeto se observa que dichas estrías están formadas por numerosos pequeños cristales, cada uno de ellos perfectamente visible y definido; hemos aplicado para estas cristalizaciones, llamémoslas así, todos los recursos aconsejados a fin de obtener en cada caso cristalizaciones lentas que nos proporcionasen hermosos cristales, más grandes y mejor formados que los que se presentan en las estrías, donde la aglomeración de centros de cristalización hace producir muchos cristales pequeños. En el caso de diluciones mayores, hemos evaporado una gota sobre el porta-objeto, dejado enfriar y luego hemos aplicado el reactivo efectuando siempre el mismo frotamiento hasta la aparición de las estrías. En el caso de los cationes que proporcionan complejos con el ácido picrolónico, que son solubles en las condiciones de trabajo, hemos efectuado en ciertos casos evaporaciones totales, vale decir llevar a sequedad y en otros casos, con una evaporación parcial ya aparecían los cristales. Este método de las evaporaciones parciales sirve en ciertos casos para separar uno de los cationes de una mezcla y reconocerlo en presencia de otros más solubles que él. Siempre se efectuaron estas evaporaciones lo más lentamente posible empleando el calor irradiado por una lámpara incandescente, a fin de obtener las formas cristalinas más perfectas posibles.

SENSIBILIDAD DE LOS ENSAYOS.-

Son varios los términos que se refieren a la sensibilidad del ensayo que se está efectuando. Así tenemos que LÍMITE DE IDENTIFICACION es de acuerdo a Feigl, la mínima cantidad de material expresada en millonésima de gramo ($\frac{1}{1000000}$) que puede ser claramente revelada por alguna reacción o método sin tener en cuenta el volumen. Debido al carácter ambiguo del Límite de Identificación que no indica el volumen necesario, fué imperioso crear otra expresión más clara que la

anterior y que es la conocida como Concentración Límite.

CONCENTRACION LIMITE.- Tal como hemos dicho, el hecho de no señalar el volumen con que se trabaja, al indicar el L.I., hace que no sepamos si la mínima cantidad de material detectada se encuentra en una microgota (0,02 ml.), en 1 ml., en 5 ml., o en 1000ml. Es por lo tanto, de tanta importancia como el L.I., saber el volumen en que la reacción puede ser aun claramente distinguida.

Feigl denominó originariamente como sensibilidad límite al grado de dilución existente para un dado límite de identificación y luego otros autores como Hahn y Heller lo han denominado más correctamente como

Concentración Límite (C.L.)	Hahn
Dilución límite (D.L.)	Heller

La C.L. puede ser considerada como la mínima concentración actual hallada (γ / ml.) o como la relación entre la unidad de material investigado (gr.) y la cantidad de solvente que teóricamente la contiene (ml.).

$$C.L. = \frac{L.I.}{10^6 \times \text{Vol.sol. (ml.)}}$$

Finalmente queda por señalar otra relación diferente a la sensibilidad de la reacción, la proporción límite, de tanta importancia práctica. PROPORCION LIMITE.- Debida a N.Schoorl (Z.anal.Chem., 46, 658 (1907)) es la menor relación

Masa de la sustancia que se busca

Masa de la materia que interfiere presente simultáneamente

en la cual la sustancia que se busca (investiga) es aún detectable, haciendo la salvedad que se usa una cantidad tal de mezola que la cantidad de la sustancia que se busca es igual a, o excede, el límite de identificación. Las proporciones límites son de una importancia capital en las separaciones analíticas y en la interpretación de los resultados de análisis. Generalmente, las proporciones límites son mucho menos favorables que las concentraciones más arriba indicadas, concentración límite y límite de identificación pues estas últimas sólo se aplican cuando la sustancia ha sido aislada en un estado más o menos puro.

Para cada uno de los cationes se han ido determinando las concentraciones límites y luego en los casos de mezclas hemos ido anotando las proporciones límites en que un cierto cation era reconocible en presencia de otro o de otros.-

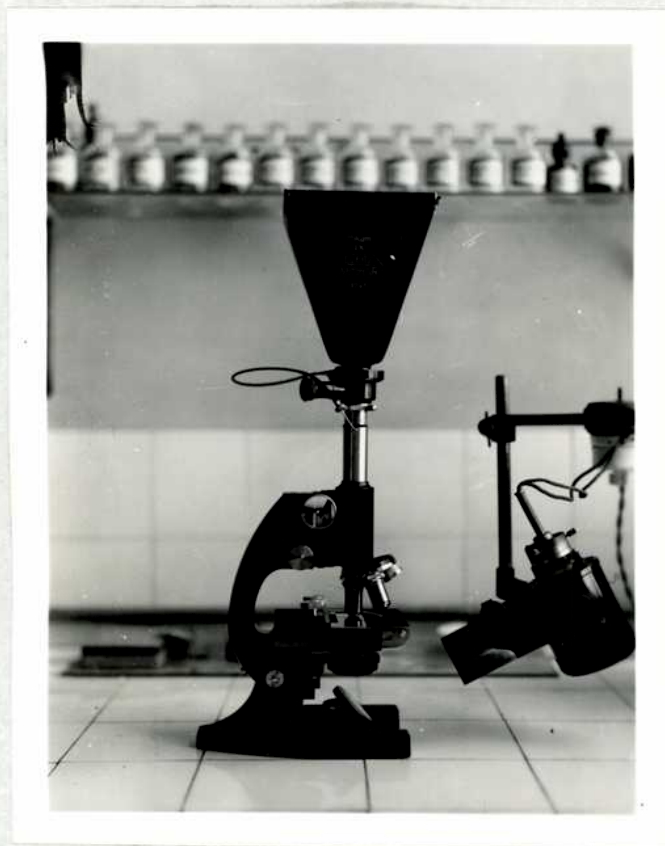
M I C R O F O T O G R A F I A S

Antes de entrar a considerar en detalle el comportamiento, de cada uno de los cationes indicados al principio de esta sección, con el ácido pierolónico, digamos dos palabras acerca de las microfotografías que acompañan a este trabajo.-

Fueron obtenidas en parte en la Facultad de Farmacia y Bioquímica utilizando una cámara Leitz Mikam adicionada al microscopio. Este equipo que es el que figura en la fotografía adjunta, trabaja con placas sobre vidrio 9 x 12 cm. y se lo adaptó además, debido a la escasez de placas sobre vidrio, para utilizar Film-pack de Kodak mediante el agregado de un chasis de cámara fotográfica y operando en cuarto oscuro a oscuridad total por emplearse película panorámica.-

Como el total de placas que se consiguió para este equipo no fue suficiente para fotografiar todos los cationes, otra parte se hizo en Laboratorios del Ministerio de Salud Pública, con una cámara fotográfica Leica y un adaptador Micro Iiso equipado con disparador sincronizado. Se sacaron muchas de las microfotografías con este equipo que emplea película de 35 mm.

En esta forma, y mediante los dos equipos empleados se pudo tener las microfotografías que acompañan a este trabajo. Algunos de los cationes proporcionan hermosas fotos por la misma naturaleza de sus cristales; otros en cambio son ingratos y así, el zinc por ejemplo, no depa-
ran los mismos resultados que los otros.



UNO DE LOS EQUIPOS EMPLEADO PARA MICROFOTOGRAFIAS

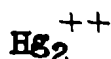
PRIMERA DIVISION

Reaccionan positivamente con el ácido picrolónico formando un precipitado:



No dan lugar a la formación de un precipitado con el ácido picrolónico:

- Ag Una solución al 1% de catión,conteniendo 0,157 g. de nitrato de plata en 10 ml. de agua destilada,fué la ensayada.
- Tl Se utilizó una solución al 1% de catión,conteniendo 0,012 g. de cloruro taloso en 10 ml. de agua destilada.
- W Se empleó una solución al 1% de tungsteno,preparada disolviendo 0,183 g. de tungstato de sodio cristalizado con dos moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.



Peso atómico: 200,6

Sal empleada: $NO_3Hg.2H_2O$

Peso molecular: 298,65

Origen: Baker's C.P. Analyzed

Solución madre empleada al 1% en catión.

Se disolvieron 0,148 g. de nitrato mercurioso cristalizado con dos moléculas de agua, en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.- El mercurio (mercurioso) forma cristales muy ramificados y de gran tamaño dejándolo precipitar solo, es decir colocando la gota de solución al 1% y una gota del reactivo sobre el porta objeto y que cristalice sin frotarlo con la varilla. Al cabo de unos minutos tapar con el cubre objeto y observar (Fig. 1 y 2). Si por el contrario luego del agregado del reactivo efectuamos el frotamiento con la varillita rompemos los elementos cristalinos de gran ramificación y sólo obtenemos oristales ramificados pero de pequeño tamaño (Fig. 3).

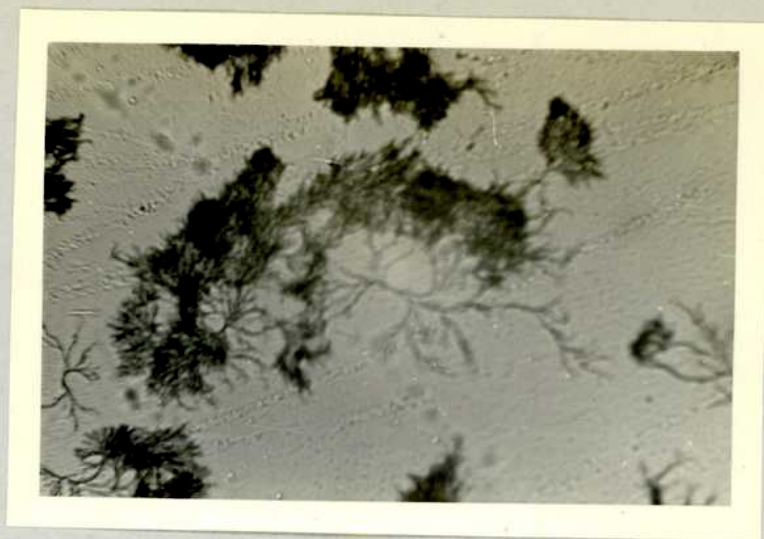


FIGURA 1

PICROLONATO DE MERCURIO (OSO)

(60 X)

El precipitado ha cristalizado solo; no hubo frotamiento con la varilla.
Se observan los largos cristales bien enteros y perfectamente reconocibles

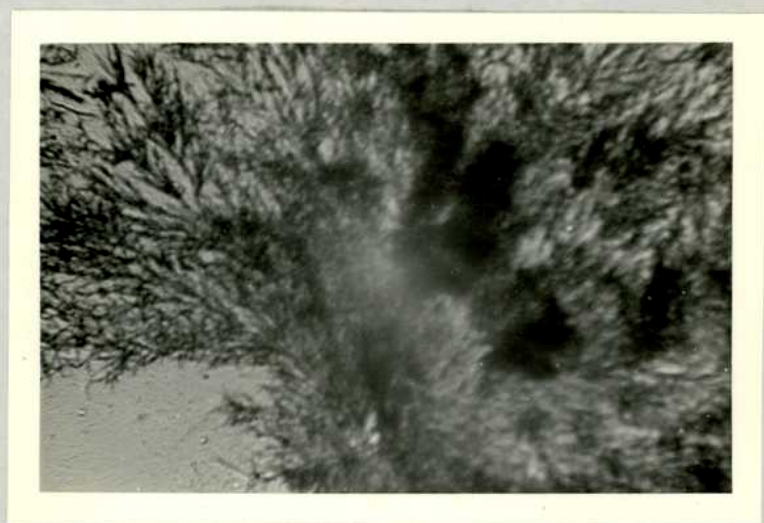


FIGURA 2

PICROLONATO DE MERCURIO (OSO) (150 X)

Se observan los detalles de los cristales de la Figura 1. Precipitado de elementos enteros obtenidos sin frotamiento con la varilla.

CONCENTRACION LIMITE.- Se procedió a determinar efectuando las sucesivas diluciones:

- Dilución 1 en 100.....Gran abundancia de cristales, a tal punto que a veces molestan y dificultan la identificación.-
- Dilución 1 en 1000.....Gran abundancia de cristales, perfectamente reconocibles por su forma ramificada.
- Dilución 1 en 10.000.....Abundancia de cristales, muy bien identificables.
- Dilución 1 en 50.000.....Cristales aislados, poco ramificados, pero reconocibles.
- Dilución 1 en 60.000.....Hay unos pequeños cristales que no sirven para la identificación del catión mercurioso.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 †

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1: 50.000

L.I. 0,4 †

Pb

Peso atómico: 207,2

Sal empleada: $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$

Peso molecular: 331,2

Origen: $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ purum Cryst.

U.S.P.

Solución madre empleada al 1% en catión.

Se disolvieron 0,160 g. de nitrato de plomo cristalizado en 10 ml. de agua destilada.-

IDENTIFICACION.-El plomo forma cristales en forma de agujas de tamaño variable según se deje cristalizar solo el precipitado (Fig. 4), en cuyo caso son muy largas o frotando con la varilla (Fig. 5 y 6); en esta forma se ven las estrías, una de las cuales se ve muy bien en la Figura 5 con poco aumento y más aumentada en la Figura 6. Además la carac-



FIGURA 3

PICROLONATO DE MERCURIO (OSO) (60 X)

El precipitado se ha ido formando mientras se raspaba con la varilla de vidrio; se reconocen los mismos elementos de las figuras 1 y 2, pero rotos y dispersos en todo el campo.



FIGURA 4

PICROLONATO DE PLOMO (150 X)

El precipitado ha cristalizado solo; no hubo frotamiento con la varilla.

terística de los cristales de picrolonato de plomo es presentar a nicoles cruzados una gran variedad de colores, predominando entre ellos el azul sobre los demás y sobre el fondo negro del campo. Esta propiedad es muy importante para reconocerlo en presencia de otros cationes, trabajando con un microscopio petrográfico.

CONCENTRACION LIMITE.-

- Dilución 1 en 100.....Masas apelmazadas por la gran abundancia de cristales.
- Dilución 1 en 1000.....Gran abundancia de estrías formadas por cristales aciculares.
- Dilución 1 en 10.000.....Abundancia de agujas perfectamente reconocibles.
- Dilución 1 en 50.000.....Cristales aislados, pero bien reconocibles.
- Dilución 1 en 60.000..... No se puede reconocer ya al catión plomo.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 \uparrow

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:50.000

L.I. 0,4 \uparrow

MEZCLAS DE CATIONES DE PRIMERA DIVISION

Como ha podido verse los elementos que precipitan en primera división dan reacción parcial con el reactivo en estudio. Así de los cinco elementos ensayados tan solo el mercurio(oso) y el plomo forman precipitados. El estudio de las mezclas se efectuó pues con los siguientes resultados:

MERCURIO-PLOMO

Dentro de cantidades de uno y otro catión no superiores a 10 veces una de otra, son perfectamente reconocibles los cristales de mercurio y de plomo, reconocimiento que se ve notablemente facilitado por la propiedad de los cristales de plomo de dar con nicoles cruzados tal variedad de colores. La profusión de colores puede hacerse resaltar aún más intro-



FIGURA 5

PICROLONATO DE PLOMO (60 X)

El precipitado se ha formado mientras se raspaba con la varilla. Se nota una de las estrias que se producen.



FIGURA 6

PICROLONATO DE PLOMO (150 X)

Se ven las agujas que constituyen las estrias de la figura anterior. Son iguales pero de menor tamaño que las de la figura 4.

duciendo en el camino de los rayos una lámina de yeso, con lo cual el fondo del campo aparece de un color rojo con los cristales azules del complejo plúmbico. Si la cantidad, de algunos de estos cationes fuese superior a 10 veces la cantidad del otro, la reacción del segundo con el ácido picrolónico se vería enmascarada por la del primero.

MERCURIO - PLOMO-PLATA

El hecho que la plata no reaccione con el ácido picrolónico hace de este caso, uno completamente similar al anterior. Efectuando las reacciones se ve que la plata no "molesta" en la reacción y que se aplica aquí lo indicado al referirnos a la mezcla Mercurio-Plomo.

En forma similar a la anterior se comportan las mezclas de mercurio con tungstato y con talio(oso) y las mezclas de plomo también con tungstato y con talio(oso). Estos dos elementos no constituyen interferencias alguna para las determinaciones de cationes de primera división que reaccionan con el ácido picrolónico.-

SEGUNDA DIVISIONGRUPO A)

Reaccionan positivamente formando un precipitado con el ácido picrolónico:

Bi Cu Cd Pb

No dan lugar a la formación de un precipitado con el ácido, picrolónico:

- Hg⁺⁺ Se utilizó una solución al 1% en cation, disolviendo 0,136 g. de cloruro mercurico en 10 ml. de agua destilada.
- Pd Se ensayó una solución al Uno por mil en cation, preparada a partir de 0,020 g. de cloruro de paladio cristalizado con dos moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.
- Rh Se empleó una solución al Uno por mil, disolviendo 0,0346 mg. de sulfato de rodio cristalizado con doce moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.
- Os Se utilizó una solución preparada disolviendo 0,067 g. de ácido ósmico en 5 ml. de agua destilada.
- Re Se ensayó con unos pocos miligramos de perrenato de potasio disueltos en 0,5 ml. de agua destilada. Estos ensayos orientadores presentaron con el ácido picrolónico, ausencia de precipitado y al evaporar a sequedad los cristales típicos del picrolonato de potasio, muy soluble en el agua.-Estos cristales (Fig. 7) son distintos a los observados al evaporar la solución de perrenato de potasio (Fig. 8).-
-

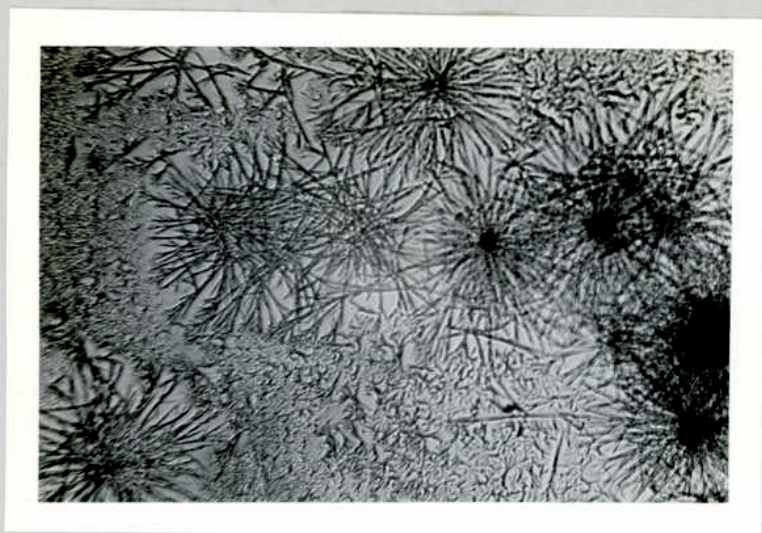


FIGURA 7

PICROLONATO DE POTASIO (60 X)

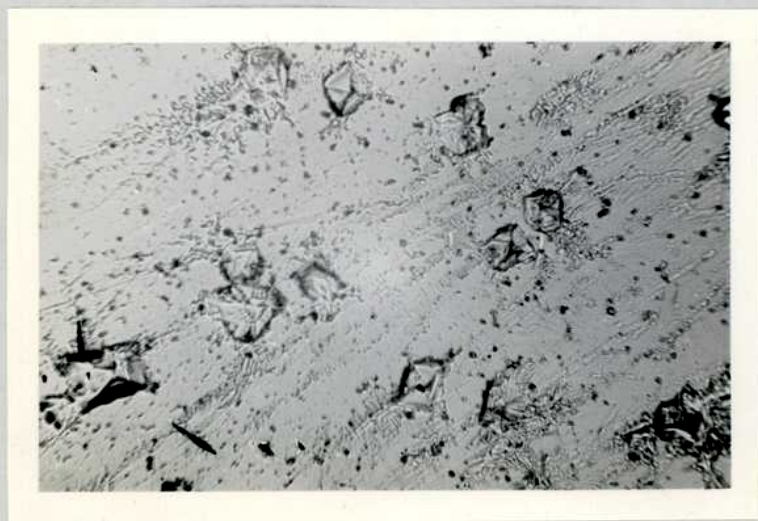


FIGURA 8

PERRENATO DE POTASIO (60 X)

B I S M U T O

Bi

Peso atómico: 209,00

Sal empleada/ $(NO_3)_3Bi \cdot 5H_2O$

Peso molecular: 485,10

Origen: Evans Crystallized

La solución preparada y empleada como madre, se efectuó disolviendo 0,232 g. de nitrato de bismuto cristalizado con 5 moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada, a la cual se agregó la suficiente cantidad de ácido nítrico para poder obtener una solución de bismuto no hidrolizada.

IDENTIFICACION.- La solución de bismuto preparada en la forma indicada, reacciona con el ácido picrolónico dando origen a un precipitado microcristalino, que se presenta aparentemente como un precipitado amorfo; este precipitado que puede verse en la Fig. 9 presenta gran semejanza como se verá más adelante con el precipitado del hierro trivalente.

CONCENTRACION LIMITE.- Las diluciones sucesivas permiten identificar perfectamente los cristales del precipitado microcristalino hasta llegar a una dilución extrema del 1:50.000; tenemos entonces

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 f

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:50.000

L.I. 0,4 f

C O B R E

Cu

Peso atómico: 63,6

Solución cuprosaSal empleada: Cl_2Cu_2

Peso molecular: 198,05

Origen: Dr. Peters & Rost Berlin

Se suspenden 0,156 g. de cloruro cuproso en agua y se adiciona ácido clorhídrico concentrado hasta obtener un tono pardo verdoso; hecho esto llevamos a 10 ml. Conservamos la solución con espiral de cobre.



FIGURA 9

PICROLONATO DE BISMUTO (60 X)

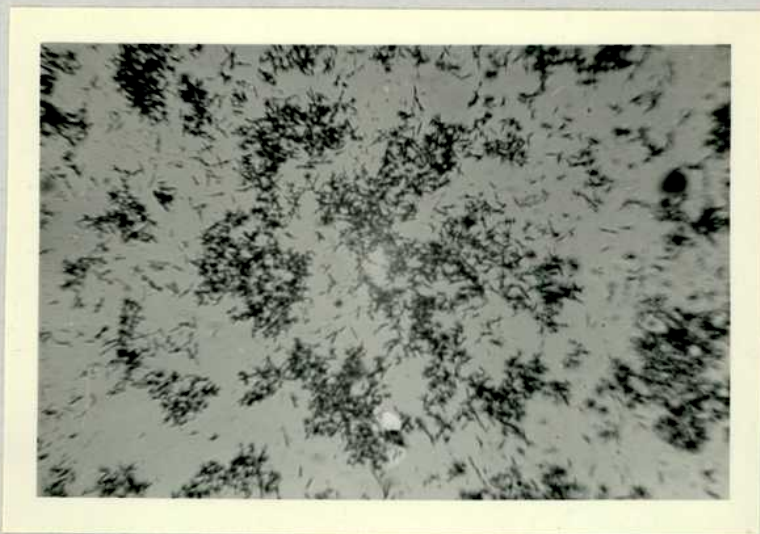


FIGURA 10

PICROLONATO DE COBRE (60 X)

Solución cúpricaSal. empleada: SO_4Cu

Peso molecular: 159,6

Origen: C.P. Baker's Analyzed

Se disuelven 0,250 g. de sulfato de cobre cristalizado en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.- Tanto la solución de la sal cuprosa como la solución de la sal cúprica reaccionan en la misma forma con el ácido picrolónico dando origen a un precipitado característico formado por agujas cortitas formando estrellas (Fig. 10).-

CONCENTRACION LIMITE.- Se iniciaron las determinaciones tanto con una como con la otra solución, llegándose a los mismos resultados:

Dilución	1 en 100 Masas apelmazadas de cristales que dificultan la observación. Hay demasiados cristales.
Dilución	1 en 1000 Gran cantidad de estrellitas formadas cada una por varias agujas.
Dilución	1 en 10.000 Abundancia de cristales, que permiten un reconocimiento perfecto.
Dilución	1 en 100000 Se reconocen aún los pequeños cristales del picrolonato de cobre.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:10.000

L.I. 2 \uparrow

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:100.000

L.I. 0,2 \uparrow

C A D M I O

Cd

Peso atómico: 112,4

Sal empleada: $\text{Cl}_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 219,4

Origen; Merck pro-analysi

La solución madre al 1% se preparó disolviendo 0,195 g. de cloruro de cadmio cristalizado con dos moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.



FIGURA 11

PICROLONATO DE CADMIO (60 X)

IDENTIFICACION.-La solución de cadmio preparada en la forma indicada, reacciona con el ácido picrolónico, dando lugar a un precipitado característico formado por agujas largas que se agrupan formando estrellas abiertas, tal como puede apreciarse en la Figura 11. Cuando las diluciones van progresando, sólo se observa la aparición de agujas que no alcanzan a agruparse en estrellas.

CONCENTRACION LIMITE.-

- Dilución 1 en 100.....Grandes cantidades de estrellas y de agujas dispersas en el seno del líquido.
- Dilución 1 en 1000.....Gran cantidad de estrellas, se observa muy bien el precipitado.
- Dilución 1 en 10.000..... Los cristales aparecen como agujas, se reconocen bien.
- Dilución 1 en 50.000.....Se alcanzan a distinguir aún los cristales característicos del picrolonato de cadmio.

CONCENTRACION OPTIMA	CONCENTRACION EXTREMA
C.L. 1:1000	C.L. 1:50.000
L.I. 20 f	L.I. 0,4 f

MEZCLAS DE CATIONES DE SEGUNDA DIVISION

GRUPO "A"

De todos los cationes estudiados dentro del Grupo "A" de la segunda división analítica, tan solo tres de ellos forman precipitado con la solución de ácido picrolónico, vale decir el BISMUTO, el COBRE y el CADMIO. El plomo ya lo hemos tratado en la primera división y tan solo aparece en la segunda, debido a que su precipitación como cloruro no es cuantitativa. Los metales nobles: paladio, rodio y osmio, junto con el renio no forman precipitado con el reactivo en estudio. Pasemos entonces a considerar las mezclas de estos tres cationes mencionados.

COBRE - CADMIO

Mezclas de estos dos cationes en proporciones iguales no se identifican por formación de cristales mixtos o al menos iguales.

Hemos variado las concentraciones en todas las formas posibles, sin conseguir resolver las mezclas presentes. No sabemos si se forman cristales mixtos o si simplemente la semejanza de las dos formas cristalinas Figuras 10 y 11 impide el reconocimiento de cada uno en presencia del otro.

COBRE - BISMUTO

La naturaleza microcristalina del precipitado de bismuto dificulta enormemente, al punto de impedir el reconocimiento de cobre en presencia de bismuto. Tenemos la impresión, que el bismuto adsorbe los iones cobre presentes en el momento de la formación del precipitado, y por lo tanto sólo observamos bismuto. Esta dificultad persiste mismo al disminuir las concentraciones de bismuto y aumentar las de cobre.

CADMIO - BISMUTO

Se plantea en esta mezcla el mismo problema anotado en el caso anterior; no podemos reconocer cadmio en presencia de bismuto, pues este último enmascara completamente la reacción característica del cadmio con el ácido picrolónico.

COBRE - BISMUTO - CADMIO

Las mezclas de estos tres cationes presentan los inconvenientes anotados más arriba. Sólo se reconoce el bismuto.-

SEGUNDA DIVISION

GRUPO B)

Reaccionan positivamente con el ácido picrolónico, dando lugar a la formación de un precipitado:

Sn

No dan lugar a la formación de un precipitado con el ácido picrolónico:

- As Se ensayó tanto el arsenioso como el arsénico, preparando una solución de 195,3 mg. de AsO_2K disueltos en 10 ml. de agua destilada y otra solución de 292 mg. de AsO_4HK_2 en 10 ml. de agua destilada.-
- Sb Se empleó para el ensayo una solución saturada de tricloruro de antimonio.
- Au Se utilizó una solución al Uno por mil, disolviendo 0,017 g. de tricloruro de oro cristalizado con dos moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.
- Pt Se dispuso de una solución al Uno por mil preparada con 0,021 g. de tetracloruro de platino cristalizado con cinco moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.
- Mo Se empleó una solución que contenía 0,252 g. de $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ en 10 ml. de agua destilada.
- Se Se ensayó una solución de selenito de potasio, preparada con 0,260 g. en 10 ml. de agua destilada y otra de seleniato de potasio que contiene 0,280 g. en 10 ml. de agua destilada.
- Te Se utilizó una solución de telurito de potasio (0,199 g. de TeO_3K_2 en 10 ml. de agua destilada) y otra de telurato de potasio ($TeO_4K_2 \cdot 5H_2O$ 0,282 g. en 10 ml. de agua destilada).

<u>Ir</u>	Se ensayó con una solución de tetracloruro de iridio en ácido clorhídrico
<u>Ge</u>	Se utilizó una solución preparada con 7,2 mg. de bióxido de germanio disueltos en HCl 5 N .Se efectuaron los estudios con esta solución clorhídrica.

E S T A Ñ O

Sn

Peso atómico: 118,70

Sal empleada: $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 225,64

Origen: Merck cryst.

Se preparó la solución madre disolviendo la cantidad de 0,190 gramos en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

Forma con el ácido picrolónico un precipitado de agujas entremezcladas que no son caracterfstioas. Se debe cuidar la formación de oxicoloruro por agregado de una pequeña cantidad de ácido clorhídrico sise trabaja con una solución más bien concentrada de cloruro estañoso.

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....	Gran cantidad de agujas entremezcladas. Se debe evitar la presencia del oxicoloruro.
Dilución 1 en 1000.....	Profusión de agujas bien desarrolladas, pero atípicas.
Dilución 1 en 10.000.....	Pocas agujas.
Dilución 1 en 50.000.....	Se alcanzan aún a distinguir los cristales formados.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.L. 20 $\frac{1}{2}$

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:50.000

L.L. 0,4 $\frac{1}{2}$

MEZCLAS DE CATIONES DE LA SEGUNDA DIVISION

GRUPO "B"

Como puede observarse, sólo el estaño precipita con el ácido picrolónico dentro de este grupo de la segunda división analítica. No es posible por lo tanto efectuar estudios entre diversos cationes y aniones de este grupo, que precipitan en segunda división.

Debido a ello es que hemos efectuado estudios de mezclas de estaño con cobre, con cadmio y con bismuto. Todas estas mezclas, consideradas separadamente no permiten la identificación de los elementos presentes. Los cristales que se forman son del tipo de cristales mixtos o muy semejantes y por ello, no se alcanza, ni aún para el ojo acostumbrado, a reconocer los elementos en presencia mutua.-

T E R C E R A D I V I S I O N

Reaccionan positivamente con el ácido picrolónico dando lugar a la formación de un precipitado:

Fe (ferroso y férrico)	Cr (trivalente)	Mn (divalente)
Ni	Zn	Co
	Th	Ce

No dan lugar a la formación de un precipitado con el ácido picrolónico:

Al Se ensayó una solución preparada con 1,390 g. de nitrato de aluminio cristalizado con nueve moléculas en 10 ml. de agua destilada.

Cr
Hexavalente Se empleó una solución de cromato de potasio que contenía 0,374 g. de sal en 10 ml. de agua destilada, y otra solución de 0,283 g. de dicromato de potasio en 10 ml. de agua destilada.

Mn
Heptavalente La solución utilizada tenía 0,288 g. de MnO_4K en 10 ml. de agua destilada.

- Be Se dispuso de una solución de 1,968 g. de sulfato de berilio cristalizado con cuatro moléculas de agua, en 10 ml. de agua destilada.
- Zr Se empleó una solución de 0,100 g. de sulfato de zirconio cristalizado con cuatro moléculas de agua en 2,5 ml. de agua destilada.
- Ti Se trabajó con una solución de tetracloruro de titanio en ácido clorhídrico. La dilución de esta solución da lugar a la aparición de oxioruros básicos y del ácido titánico.
- La Se ensayó una solución al Uno por mil preparada por disolución de 0,012 g. de $(C_2O_4)_3La_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ en 5 ml. de agua destilada.
- Ta Se utilizó una solución preparada disolviendo 0,184 g. de $TaF_5 \cdot F_2K_2$ en 10 ml. de agua destilada.
- U Dispusimos de una solución al 1% de uranilo preparada disolviendo 0,178 g. de acetato de uranilo en los 10 ml. de agua destilada.
- In Se empleó una solución al 1% preparada disolviendo 0,02 g. de tricloruro de indio en 1 ml. de agua destilada.
- Va Se ensayó una solución de 0,054 g. de sulfato de vanadio cristalizado con siete moléculas de agua en 1 ml. de agua destilada, y otra solución de 0,927 g. de vanadato de sodio cristalizado con 16 moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.
- Tl
Trivalente Se efectuaron los ensayos con una solución al 1% que contenía 0,193 g. de nitrato tálico en 10 ml. de agua destilada.
-

H I E R R O

Fe

Peso atómico: 55,84

Sal empleada: $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ FERROSO

Peso molecular :278,01

Origen: Merck pro-analysis

Se preparó la solución madre de sulfato ferroso al 1% disolviendo 0,480 g. de la sal mencionada en los 10 ml. de agua.

IDENTIFICACION.-

La solución de ión ferroso reacciona con la solución de ácido picrolónico formando un precipitado que observado al microscopio se muestra como formado por pequeñas estrellas de color marrón oscuro bien típicas.

CONCENTRACION LIMITE.-

- Dilución 1 en 100.....Excesiva cantidad de precipitado; difícil el reconocimiento en la forma típica.
- Dilución 1 en 1000.....Se observa gran profusión de pequeñas estrellas, bien definidas.
- Dilución 1 en 10.000.....Se notan las estrellitas distribuidas en el campo del microscopio.
- Dilución 1 en 50.000.....Se reconocen perfectamente los cristales del hierro.
- Dilución 1 en 100.000....Hasta esta dilución se alcanza a distinguir la presencia de hierro(ferroso)

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1 en 1000

L.I. 20 †

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1 en 100.000

L.I. 0,2 †

FERRICOSal empleada: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 270,5

Origen: Mallinckrodt

Analytical Reagent

Se preparó la solución al 1% disolviendo 0,483 g. de la sal indicada

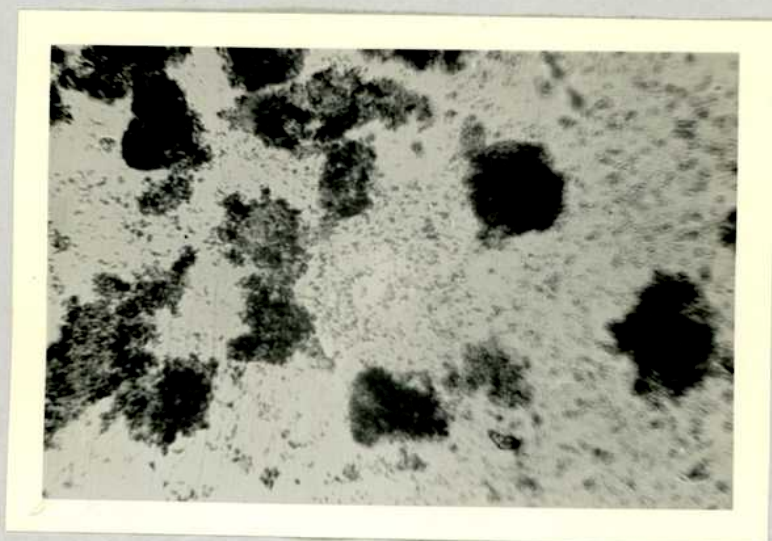


FIGURA 12

PICROLONATO DE HIERRO (FERRICO)

(60 X)

en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La observación de la reacción que se produce entre una gota de la solución y una gota del reactivo, presenta la formación de un precipitado microcristalino "COPOS", de un color marrón rojizo típico. Figura 12.-

CONCENTRACION LIMITE.-

Al igual que en el caso de una solución de sal ferrosa, en este caso podemos seguir hasta una dilución de 1 en 100.000 reconociendo la presencia de hierro mediante la formación del precipitado con el ácido picrolónico. Este precipitado, siempre al estado microcristalino, como bien puede apreciarse en la figura 12 va apareciendo cada vez más escaso, a medida que aumentamos la dilución.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 †

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:100.000

L.I. 0,2 †

C R O M O

Cr

Trivalente

Peso atómico: 52

Sal empleada: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 266,47

Se preparó una solución de cloruro de cromo, disolviendo 0,152 g. en 5 ml. de agua destilada. Esta solución estaba saturada pues es conocida la insolubilidad del tricloruro hexahidratado de cromo, variedad violeta (sal β) salvo que esté en presencia de una mínima cantidad (vestigios) de una sal cromosa, en cuyo caso la sal mencionada se disuelve bastante fácilmente.

IDENTIFICACION.-

Una gota de esta solución saturada reacciona con una gota de solución de ácido picrolónico con formación de un precipitado compuesto por pequeños cristales monoclinicos, muchos de los cuales aparecen sobre una cara basal. Los cristales de cromo figuran entre los mejor reconocibles de todos los estudiados en este tra-

bajo.

CONCENTRACION LIMITE.-

Dada la insolubilidad de la sal de cromo trivalente utilizada en primera instancia, fué necesario preparar una segunda solución disolviendo 768 mg. de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml. de agua destilada. Esta solución origina también un precipitado del mismo tipo que la otra solución.-

Dilución 1 en 100.....Gran abundancia de cristales típicos.

Dilución 1 en 1000.....Se observan bien los muchos cristales monoclinicos.

Dilución 1 en 10.000...Cristales bien formados y fácilmente reconocibles.

Dilución 1 en 50.000...Se alcanzan a distinguir aún los cristales de cromo.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1 : 1000

L.I. 20 μ

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:50.000

L.I. 0,4 μ

M A N G A N E S O

Mn

Bivalente

Peso atómico: 55

Sal empleada: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 198

Origen: Mallinckrodt

Anal. Reagent

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo 0,360 g. de la sal manganosa en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La solución preparada de cloruro manganoso reacciona con formación de un precipitado de agujas pequeñas, que se agrupan formando estrellas cuando la concentración es suficiente. Son cristales muy bien reconocibles, como puede apreciarse en la figura 14.

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....Gran abundancia de cristales multiestrellados y de agujas en toda la masa.



FIGURA 14

PICROLONATO DE MANGANESO (60 X)

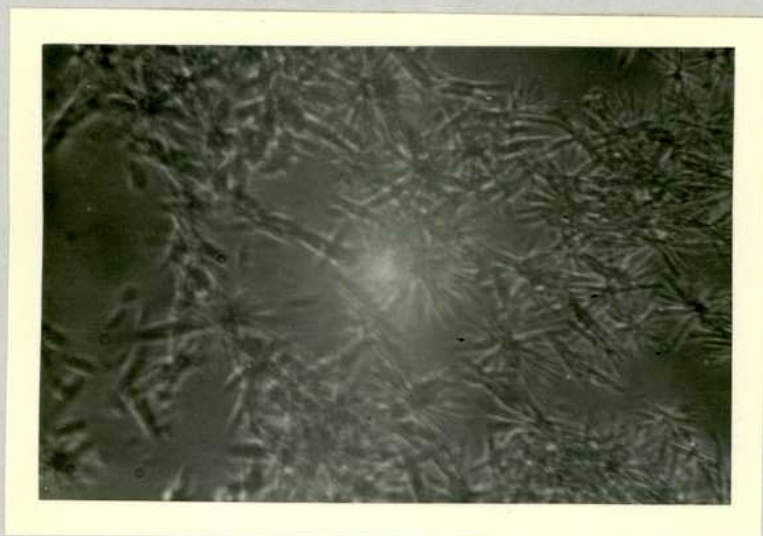


FIGURA 15

PICROLONATO DE ZINC (60 X)



FIGURA 15 BIS

PICROLONATO DE ZINC (25 X)

Dilución 1 en 1000.....Cristales estrellados muy bien reconocibles.

Dilución 1 en 10.000.....Formación de agujas cortitas.

Dilución 1 en 50.000.....Se reconocen aún los cristales que forma el manganeso.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 f

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:50.000

L.I. 0,4 f

N I Q U E L

Ni

Peso atómico: 58,7

Sal empleada: $(NO_3)_2Ni \cdot 6H_2O$

Peso molecular: 290,7

Origen: Mallinckrodt

Analytical Reagent

Se preparó la solución al 1% disolviendo 0,500 g. de nitrato de níquel cristalizado con seis moléculas de agua, en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

Se produce un precipitado al reaccionar la solución preparada de níquel con la solución de ácido picrolónico. Este precipitado observado al estado de formación en el microscopio no presenta el aspecto de cristalino, sino el aspecto amorfo, lo cual concuerda con lo anotado por Berisso. Hemos buscado obtener, sea por frotamiento, precipitación en caliente, medio ligeramente ácido o alcalino, un precipitado de tipo cristalino sin resultado satisfactorio. Sólo nos queda pues dejar constancia de este comportamiento del níquel con el reactivo en estudio.

Z I N C

Peso atómico: 65,4

Sal empleada/ Cl_2Zn

Peso molecular: 136,4

Origen: Merck pro-analysis

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo la cantidad de 0,208 g. de cloruro de zinc en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La solución de zinc reacciona con el reactivo en estudio con formación de un precipitado compuesto por agujas pequeñas que se reúnen para formar estrellas irregulares, tal como puede apreciarse en la figura 15.-

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....Gran cantidad de cristales en forma de agujas y de estrellas.
 Dilución 1 en 1000.....Cantidad de estrellas irregulares junto con agujas en toda la masa.
 Dilución 1 en 10.000.....Agujas bien reconocibles en toda la masa.
 Dilución 1 en 50.000.....Se observan bien las agujas dispersas en el campo del microscopio.
 Dilución 1 en 100.000.....Se distinguen aún las pequeñas agujas características del zinc.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 f

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:100.000

L.I. 0,2 f

C O B A L T O

Co

Peso atómico: 59

Sal empleada: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 248

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo 0,428 g. de acetato de cobalto cristalizado con 4 moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

Se observa la formación de un precipitado al hacer reaccionar una microgota del reactivo con una microgota de la solución de cobalto. Dicho precipitado está formado por agujas pequeñas.

de un color amarillo claro, que constituyen agrupándose, estrellitas pequeñas, como diminutos "erizos" que son característicos del elemento.

CONCENTRACION LIMITE.-

- Dilución 1 en 100.....Gran profusión de estrellitas y agujitas.
 Dilución 1 en 1000.....Agujas agrupadas formando estrellitas. Las agujas son de tamaño pequeño.
 Dilución 1 en 10.000....Se observan unas pocas agujas pequeñas en el microscopio.
 Dilución 1 en 15.000....No se pueden reconocer ya los cristales indicadores de la presencia de cobalto en la solución.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20%

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:10.000

L.I. 2%

T O R I O

Th

Peso atómico: 232,16

Sal empleada: $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Peso molecular: 480,15

Origen: B.D.H. Lab.Reagent

Se preparó la solución disolviendo 0,206 g. de nitrato de torio en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La solución de torio reacciona con formación de un precipitado del tipo microcristalino; son 'copos' amarillos similares en cuanto a su naturaleza, pero distintos en el color, con los precipitados de hierro y bismuto. Se trata de un precipitado característico y bien diferenciable del precipitado de hierro y de bismuto. Figura 16.-

CONCENTRACION LIMITE.-

- Dilución 1 en 100.....Gran abundancia de copos microcristalinos.
 Dilución 1 en 1000.....Muchos copos dispersos en toda la masa.
 Dilución 1 en 10.000....Abundancia de precipitado microcristalino

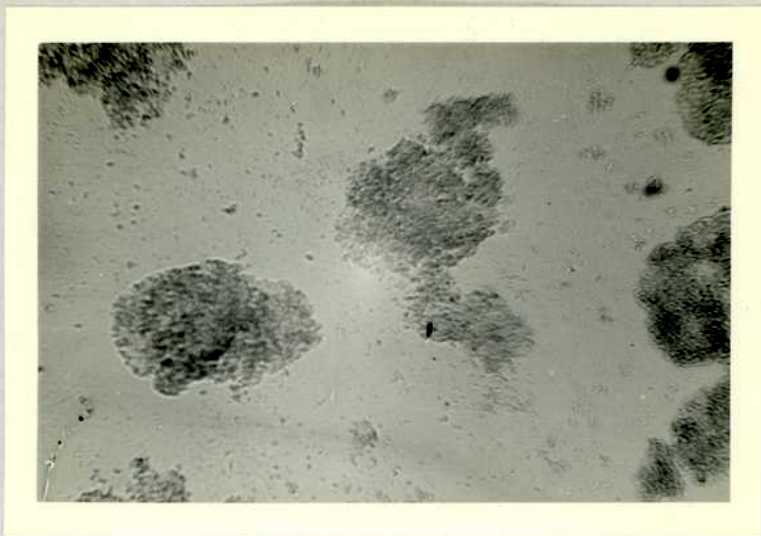


FIGURA 16

PICROLONATO DE TORIO (60 X)

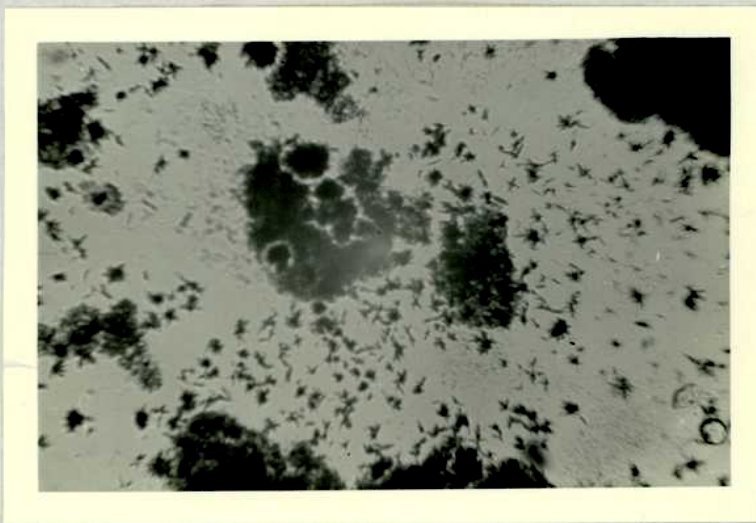


FIGURA 17

PICROLONATO DE CERIO (60 X)

Dilución 1 en 50.000.....Hasta esta dilución se alcanzan a distinguir los pequeños copos característicos del torio.

CONCENTRACION OPTIMA		CONCENTRACION EXTREMA	
C.L.	1:1000	C.L.	1:50.000
L.I.	20 \uparrow	L.I.	0,4 \uparrow

C E R I O

Ce

Peso atómico: 140,1

Sal empleada: $(\text{NO}_3)_2\text{Ce} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 434,25

Origen. Merck purísimo

Se preparó la solución al 1% disolviendo la cantidad de 0,310 g. de nitrato de cerio cristalizado con seis moléculas de agua, en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La solución de cerio preparada reacciona con la solución de ácido picrolónico con formación de un precipitado microcristalino "copos" de un color amarillo pálido que a diferencia del precipitado de torio, se desintegra en agujitas y estrellitas apenas se lo frota con una varilla; esto puede verse muy bien en la foto 17, en la cual se notan por una parte los copos y por la otra las agujitas dispersas y formando estrellitas.

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....Gran formación de copos, agujas y estrellitas.

Dilución 1 en 1000.....Abundancia de copos más dispersos que en el caso anterior, junto con agujas y estrellitas.

Dilución 1 en 10.000.....Pocos copos. Predominan las agujas.

Dilución 1 en 50.000.....Hasta esta dilución se pueden reconocer las agujas del precipitado.

CONCENTRACION OPTIMA		CONCENTRACION EXTREMA	
C.L.	1:1000	C.L.	1:50.000
L.I.	20 \uparrow	L.I.	0,4 \uparrow

MEZCLAS DE CATIONES DE TERCERA DIVISION

Analizando el conjunto de los cationes que precipitan con el ácido picrolónico y que pertenecen a la tercera división analítica, vemos que es posible el estudio de múltiples combinaciones a fin de establecer si estando varios de ellos, en presencia los unos de los otros, es posible reconocer a cada uno de los componentes de la mezcla.

Los resultados no son, desgraciadamente, muy halagadores. Si bien cada uno de los cationes, individualmente, da lugar a cristales bien típicos para el ojo del observador acostumbrado a sus formas, en cuanto comenzamos a operar con mezclas es casi general la aparición del fenómeno ya mencionado, de la precipitación conjunta ya en forma de cristales mixtos, ya en forma de cristales semejantes. Y esto impide la identificación de los componentes de las mezclas. Veamos en detalle las estudiadas.

 MEZCLAS DE HIERRO (Ferroso y férrico)

Se estudió las mezclas de hierro, debido a la diferencia que presenta el ácido picrolónico al reaccionar con ambas. Se llegó a las siguientes conclusiones:

Se trabajó con concentraciones de ión ferroso y de ión férrico que iban desde una (1) parte en volumen de ión ferroso para diez (10) partes en volumen de ión férrico hasta concentraciones de diez (10) partes en volumen de ión ferroso para una (1) parte de ión férrico, pasando por todas las concentraciones intermedias. Excepto para las soluciones que tienen igual concentración de ión ferroso y de ión férrico, es muy difícil reconocer la presencia de uno de ellos frente a un exceso del otro. Sólo se observa la forma predominante y parece ser que adsorbe los iones de la forma presente en menor cantidad la cual no se manifiesta en ninguna forma. Para concentraciones iguales se observa la formación de las estrellitas típicas del ión ferroso pero con todas sus puntas unidas, digamos, con todos los espacios entre las ramas de la estrellita rellenos con el precipitado microcristalino de ión férrico. Se ayuda el reconocimiento con la luz polarizada, pues las formas del ión ferroso actúan sobre la luz polarizada mientras que las formas microcristalinas del ión férrico no lo hacen. O sea en concreto que las proporciones de 1:1 de ión ferroso y de ión férrico son las de mayor posibilidad de individualización.

MEZCLAS DE COBALTO Y HIERRO

El estudio de las mezclas de cobalto y hierro nos presenta el siguiente aspecto: Para concentraciones iguales de ión cobalto y de ión férrico y para concentraciones superiores de ión férrico sobre la concentración de ión cobalto no pueden distinguirse los cristales de ión cobalto con el ácido picrolónico, pues el precipitado o los iones cobalto son adsorbidos por el precipitado microcristalino del hierro. Esta adsorción sigue manifestándose mismo en concentraciones menores de ión férrico y cuando empiezan a aparecer los "erizos" típicos del ión cobalto se ven rellenos por el precipitado del ión férrico y hay que recurrir entonces a la observación directa y a la observación con luz polarizada, las que complementándose ayudan a resolver en ciertos casos la muestra. Nuestra impresión sobre esta mezcla es que el ácido picrolónico resulta de poco o ningún valor para investigar cobalto en presencia de hierro.

En cuanto a las mezclas de ión cobalto y de ión ferroso, la formación de cristales mixtos o semejantes, anula desde el principio toda posibilidad de investigación. No puede pues recurrirse al reactivo en estudio para solucionar estas mezclas.

MEZCLAS DE COBALTO - NIQUEL - HIERRO

En esta mezcla triple nos encontramos con que el níquel no interfiere en la determinación pero que el cobalto y el hierro precipitan juntos. Se podría precipitar en el líquido previamente el cobalto y el hierro y luego investigar en el filtrado o en el líquido resultante el níquel. Pero nuestros resultados en este aspecto hacen suponer que existe una adsorción de iones níquel por parte del precipitado de cobalto y hierro. Esto reduciría la cantidad de níquel presente en la solución y con cantidades pequeñas haría desaparecer al citado elemento del líquido investigado.

MEZCLAS DE HIERRO Y BISMUTO

Las mezclas de estos dos elementos que reaccionan con el ácido picrolónico en forma semejante, dando ambos origen a precipitados del tipo microcristalino diferentes en su color pero de constitución semejante. La mezcla de estos dos iones da origen a la formación de un precipitado

de las mismas características del precipitado de los componentes pero en él no se pueden reconocer los componentes individuales.

MEZCLAS DE MANGANESO Y COBALTO

Si bien estos dos iones dan individualmente precipitados característicos con el ácido picrolónico, en mezclas de todas las proporciones no se obtuvieron resultados satisfactorios ya que se anota la formación de un precipitado en el cual no se diferencian entre sí los dos cationes.

MEZCLAS DE COBALTO Y ZINC

Ocorre en este caso lo anotado para el caso anterior: si bien se observan diferencias apreciables cuando se produce la precipitación individual de cada uno, cuando se hacen las mezclas de estos dos cationes en diversas proporciones no se pueden notar diferencias dentro del precipitado que se ha formado.

MEZCLAS DE MANGANESO Y CROMO

Las formas individuales de manganeso y cromo, como puede notarse en las figuras respectivas son bien características. Las mezclas de estos dos iones en proporciones iguales, ofrecen un buen método para individualizar ambos iones en presencia el uno del otro, mediante la reacción con el ácido picrolónico. En efecto se notan bien los cristales de manganeso y de cromo; los primeros como agujas multiestrelladas y el segundo con sus formas monoclinicas características apoyadas sobre la cara basal.

MEZCLAS DE TORIO Y OTRO ELEMENTO

Se efectuaron estudios de este elemento que produce un precipitado de tipo microcristalino color amarillo, con los demás elementos que en la tercera división reaccionan positivamente con el ácido picrolónico. Los resultados concuerdan con el comportamiento del precipitado de hierro con otros elementos. Se produce una adsorción por el precipitado de hierro como ya sabemos, y aquí también se produce el mismo fenómeno por el precipitado de torio, que prácticamente elimina los demás iones de la solución.

No se reconoce por lo tanto en las mezclas en que está presente el torio y otro elemento, a este segundo elemento.

MEZCLAS DE CERIO Y OTRO ELEMENTO

En la misma forma que con el torio, se estudió el comportamiento de mezclas de cerio y los elementos que reaccionan con el reactivo en cuestión en esta división. Los resultados son similares a los del caso del torio, la precipitación del cerio al estado microcristalino, adsorbe los iones del otro elemento y éste no aparece en el precipitado. No se puede reconocer el otro elemento en presencia de cerio.

MEZCLAS DE HIERRO Y MANGANESO

Su reacción con el ácido picrolónico es similar a la anotada del hierro y el cobalto. En este caso no se puede reconocer la presencia de manganeso en el precipitado; hay adsorción de los iones manganosos por el precipitado de hierro con el ácido picrolónico.-

LAS MEZCLAS DE ZINC - CROMO Y DE COBALTO - CROMO

Estas dos mezclas presentan la individualización de los componentes en el precipitado que se forma con el ácido picrolónico. Así se notan las formas monoclinicas típicas del cromo y los cristales multiestrellados del cobalto ("erizos"), y las estrellas del zinc/se ve que la forma de cristalizar del cromo con el ácido picrolónico, es distinta con relación a la forma de cristalizar de los otros elementos, lo cual permite el reconocimiento de sus mezclas con otros elementos.

C U A R T A D I V I S I O N

Reaccionan positivamente con el ácido picrolónico dando lugar a la formación de un precipitado:

Ca Sr Ba

C A L C I O

Ca

Peso atómico: 40,07

Sal empleada: Cl_2Ca

Peso molecular: 110,98

Origen: B.D.H. pro-analysis

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo 0,278 g. de cloruro de calcio anhidro en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La reacción de una gota de la solución de calcio con una gota de solución de ácido picrolónico da origen a la aparición de un precipitado, que está constituido por pequeños cristales monoclinicos característicos. Si efectuamos la precipitación raspando con la varilla se ven en el precipitado las estrías y los cristales más bien alargados, iguales en su forma cristalina a los de las estrías pero más desarrollados. Ver figura 18.-

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....Se notan unas manchas amarillas que el microscopio no resuelve debido a la extrema pequeñez de los cristales componentes.-

Dilución 1 en 1000.....Gran abundancia de cristales pequeños formando las estrías y de los cristales mayores en todo el espacio entre las estrías.

Dilución 1 en 10.000.....Abundancia de cristales, iguales a los anteriores pero en menor número.

Dilución 1 en 100.000....Aun se reconocen los cristales pequeños del picrolonato de calcio.

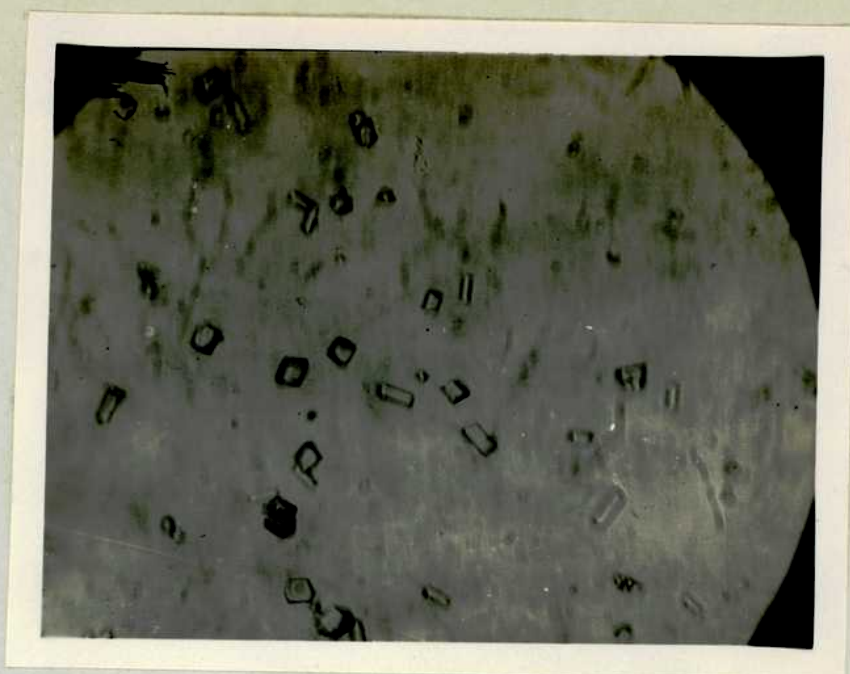


FIGURA 18

PICROLONATO DE CALCIO (60 X)

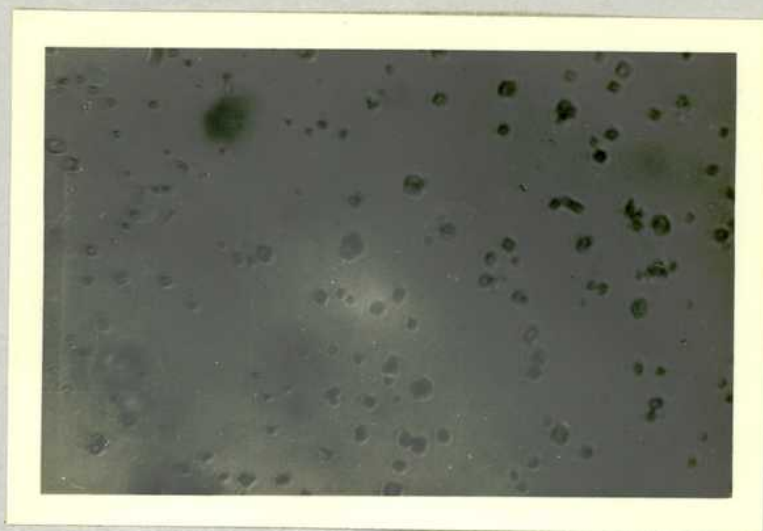


FIGURA 19

PICROLONATO DE ESTRONCIO (150 X)

CONCENTRACION OPTIMA	CONCENTRACION EXTREMA
C.L. 1:10.000	C.L. 1:100.000
L.I. 2 %	L.I. 0,2 %

ESTRONCIO

Sr

Peso atómico: 87,63

Sal empleada: Cl_2Sr

Peso molecular: 158,54

Origen: Merck cryst.

Se preparó la solución madre disolviendo 0,181 g. de cloruro de estroncio en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La solución de estroncio reacciona con el ácido picrolónico formando un precipitado constituido por cristales muy semejantes a los del calcio, tal como puede apreciarse en la figura 19. Son cristales monoclinicos algunos de ellos muy semejantes a cubos.

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....Se observan manchas que el microscopio no alcanza a resolver debida a la enorme cantidad de material presente.

Dilución 1 en 1000.....Gran abundancia de cristales, suelen ser largos y de gran tamaño.

Dilución 1 en 10.000.....Cristales pequeños predominando la forma prismática pequeña (fig.19)

Dilución 1 en 100.000.....Abundancia de cristales muy pequeños, pero muy bien reconocibles.

CONCENTRACION OPTIMA	CONCENTRACION EXTREMA
C.L. 1:10.000	C.L. 1:100.000
L.I. 2 %	L.I. 0,2 %

B A R I O

Peso atómico: 137,36

Ba

Sal empleada: $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$

Peso molecular: 261,38

La solución madre al 1% contenía 0,190 g. de sal en 10 ml. de agua.



FIGURA 20

PICROLONATO DE ESTRONCIO (60 X)

Esta microfotografía fué obtenida con una solución de estroncio al Uno por mil. Los cristales son mayores que en la Figura 19 obtenida con una solución de estroncio al Uno en Diez mil.



FIGURA 21

PICROLONATO DE BARIO (60 X)

IDENTIFICACION.-

Los cristales resultantes de la reacción entre el ácido picrolónico y la solución de bario presentan el aspecto que se ve en la figura 20; son agujas agrupadas en forma de estrellas. Cuando la dilución aumenta los cristales se hacen cada vez más pequeños y tienden a parecerse a los del calcio.

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....No se reconocen cristales en las manchas del precipitado debido a la excesiva concentración de núcleos de cristalización.

Dilución 1 en 1000.....Hermosos cristales estrellados formados por agujas entrelazadas.

Dilución 1 en 10.000...Abundantes cristales en forma de aguja y de cristales pequeños muy parecidos a los de calcio y estroncio.

Dilución 1 en 50.000...Muchos cristales pequeños de forma prismática.

CONCENTRACION OPTIMA		CONCENTRACION EXTREMA	
C.L.	1:10.000	C.L.	1:50.000
L.I.	2 †	L.I.	0,4 †

MEZCLAS DE CALCIO - ESTRONCIO - BARIO

Al tratar cada uno de los integrantes de la Cuarta División Analítica, hicimos mención del parecido que presentaban los cristales, que con el ácido picrolónico daba cada uno de ellos; ahora al considerar las mezclas nos encontramos con que esta similitud continúa y por lo tanto es imposible demostrar diferencias entre el calcio, el estroncio y el bario. Debido a ello resolvimos aplicar el mismo procedimiento de P. Robinson y W. F. Scott para separar los tres componentes. Se efectúa primero una cristalización en agua en la cual notamos que las formas cristalinas del calcio y del estroncio son iguales, pero distintas de las del bario. Efectuando ahora una cristalización en alcohol absoluto se nota que las formas de estroncio y bario son iguales entre sí pero distintas de las del calcio. Hemos seguido a los autores indicados en esta parte obteniendo los mismos resultados que ellos.

En cuanto a la mezcla CALCIO-BARIO no ofrece inconvenientes como

ya se dijo, pues ambos cristalizan en formas distintas.

Q U I N T A D I V I S I O N

Ninguno de los elementos de esta división reacciona con formación de un precipitado, al ser tratada una solución de él con el ácido picrolónico. Sin embargo, el hecho que en la bibliografía se citara reacciones con los metales alcalinos, haciendo actuar el reactivo y evaporando a sequedad, para ver las formas que aparecían, nos ha llevado a estudiar todas las formas de cristalización de los metales alcalinos con el ácido picrolónico.

L I T I O

Li

Peso atómico: 6,94

Sal empleada: ClLi

Peso molecular: 42,40

Origen: Poulenc Frères

Se preparó una solución al 1% que contenía 0,611 g. de cloruro de litio en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

Las informaciones que la bibliografía proporcionaba sobre este elemento eran contradictorias, pues si bien algunos autores opinaban que el litio no reaccionaba con el ácido picrolónico, otros por el contrario lo indican como reactivo de este metal alcalino. Los estudios que efectuamos con este elemento, al igual que con los otros elementos alcalinos consistió en el agregado del reactivo, y luego en una evaporación lenta a fin de conseguir un crecimiento óptimo de los cristales, sean de la sal del metal junto a los cristales del ácido picrolónico, como de los cristales que se producen por la interacción de un átomo del elemento en cuestión con la o las moléculas del reactivo. A este fin efectuamos un ensayo previo, que fuimos repitiendo siempre a lo largo de todas las series y que consistía en preparar un "standard" de ácido picrolónico y otro de la sal del elemento en observación a fin de poder evitar cualquier confusión sobre la comparación de los resultados obtenidos por la reacción del elemento en cuestión. La fig. 21 muestra los



FIGURA 21 BIS

EL ACIDO PICROLONICO (60 X)

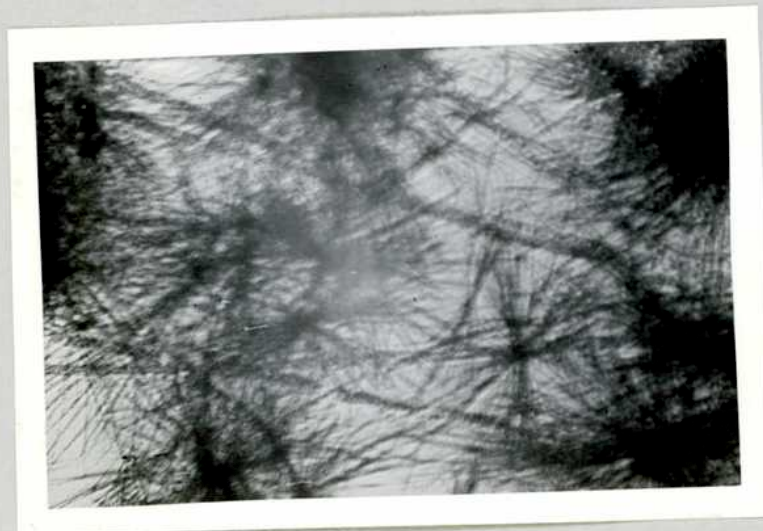


FIGURA 22

PICROLONATO DE SODIO (60 X)

oristales obtenidos por la evaporación del ácido picrolónico. Son sumamente pequeños y si la evaporación se deja proceder muy lentamente esos oristales pequeños no aparecen separados como en la fig. 21 sino que unidos formando largos filamentos sumamente delgados y que salen fuera del campo.

En el caso del litio, procediendo de esa manera, obtuvimos oristales por evaporación que eran iguales a los oristales puros del ácido picrolónico. Dado el peso atómico bajo del litio, se podría pensar que no se alcanza a formar el "quelato" y que por ello no hay reacción con el ácido picrolónico.

S O D I O

Na

Peso atómico: 22,997

Sal empleada: $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular: 268,17

Origen: Merck pro-analysis

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo 0,372 g. de la sal en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

Al evaporar lentamente a sequedad aparecen observados al microscopio, hermosos oristales aciulares que se agrupan en forma de estrellas grandes y bien constituidas (Fig. 22)/A medida que aumenta la dilución, al evaporar se obtienen agujas cada vez más pequeñas.

CONCENTRACION LIMITE.-

Debido a que para reconocer los metales alcalinos en su reacción con el ácido picrolónico es necesario evaporar a sequedad no nos referiremos a las sucesivas diluciones sino a la cantidad de material reconocible, en forma absoluta. Así la solución madre al 1% contiene en el volumen con que operamos de una microgota (0,02 ml.) : 200 μ de sodio.

- | | |
|-----------|---|
| 200 μ |Gran abundancia de oristales aciulares reunidos formando estrellas. |
| 20 μ |Agujas reunidas en estrellas. Hay muchos oristales. |
| 2 μ |Se notan las agujas, pero ya de tamaño más reducido. Son bien individualizables. |
| 0,5 μ |Esta es la mínima cantidad de sodio que puede reconocerse. |



FIGURA 23

PICROLONATO DE POTASIO (60 X)

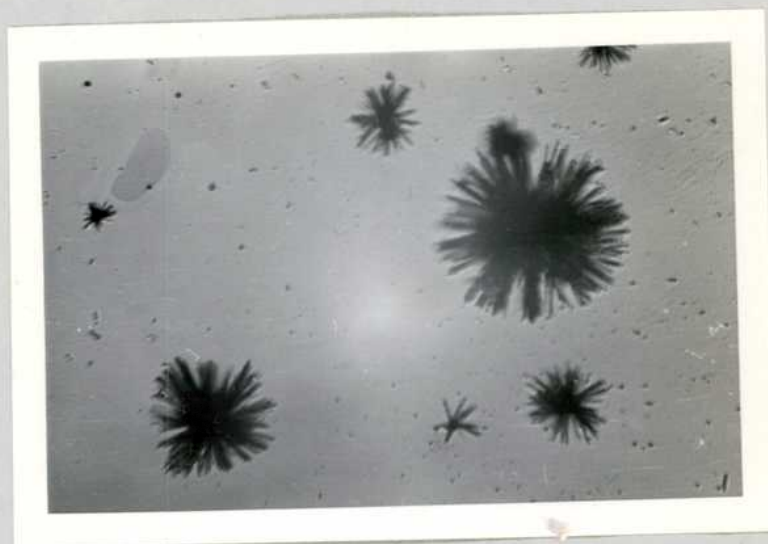
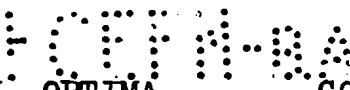


FIGURA 24

PICROLONATO DE RUBIDIO (60 X)



CONCENTRACION OPTIMA CONCENTRACION EXTREMA

L.I. 20 ↓

L.I. 0,5 ↓

P O T A S I O

K

Peso atómico: 39,10

Sal empleada: ClK

Peso molecular: 74,56

Origen: B.D.H. Lab.Reagent

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo 0,191 g. de cloruro de potasio en 10ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

Evaporando lentamente se nota al mirar en el microscopio la presencia de agujas que se reúnen formando haces de trigo o manojos, ya rectos, ya curvados como en la figura 24, o sino dispuestas como estrellas, de brazos no muy largos (Fig. 11).

CONCENTRACION LIMITE.-

- 200 ↓Se observan gran cantidad de agujas agrupadas y entrelazadas formando haces o estrellas.
- 20 ↓Aparecen las agujas ya más dispersas, hay algunas formando haces o estrellas.
- 2 ↓Se reconocen bien las agujas típicas del precipitado.
- 0,5 ↓Es la máxima dilución a la cual pueden individualizarse los cristallitos que forma el potasio con el reactivo.

CONCENTRACION OPTIMA

CONCENTRACION EXTREMA

L.I. 100 ↓

L.I. 0,5 ↓

R U B I D I O

Rb

Sal empleada: ClRb

Peso atómico: 85,48

Peso molecular: 120,90

Se preparó la solución al 1% disolviendo la cantidad de 0,015 g. de cloruro de rubidio en 1 ml. de agua dest..

IDENTIFICACION.-

Los cristales de picrolonato de rubidio aparecen como pequeñas agujas agrupadas en forma de estrellas bien formadas, tal como puede verse en la figura 25. Estos cristales al disminuir las concentraciones tienden a desaparecer y sólo se observan las agujas constituyentes.

CONCENTRACION LIMITE.-

- 200 γ Gran cantidad de estrellas bien formadas en toda la masa del líquido.
- 20 γ Abundancia de estrellas algo más pequeñas.
- 2 γ Numerosas agujas pequeñas en todo el campo del microscopio.
- 0,4 γ Es la máxima dilución que evaporada deja en el portaobjeto, reaccionando con el reactivo, 0,4 γ de rubidio, Cantidades menores no se reconocen.

CONCENTRACION OPTIMA

L.I. 100 γ

CONCENTRACION EXTREMA

L.I. 0,4 γ

C E S I O

Cs

Peso atómico: 132,9

Sal empleada: SO_4Cs_2

Peso molecular: 361,9

Origen: B.D.H. pro-analysis

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo 0,273 g. de sulfato de cesio en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La observación al microscopio nos presenta agujas muy finitas formando estrellas muy bien reconocibles como puede apreciarse en las figuras 26 y 27. Estas dos microfotografías que corresponden a dos preparados distintos nos muestran el gran tamaño de las agrupaciones aciculares del cesio, las cuales a medida que aumenta la dilución van siendo cada vez más escasas y se notan más las agujas solas.

CONCENTRACION LIMITE.-

- 200 γ Muchas estrellas tal como se ve en la figura 27.



FIGURA 25

PICROLONATO DE CESIO (60 X)

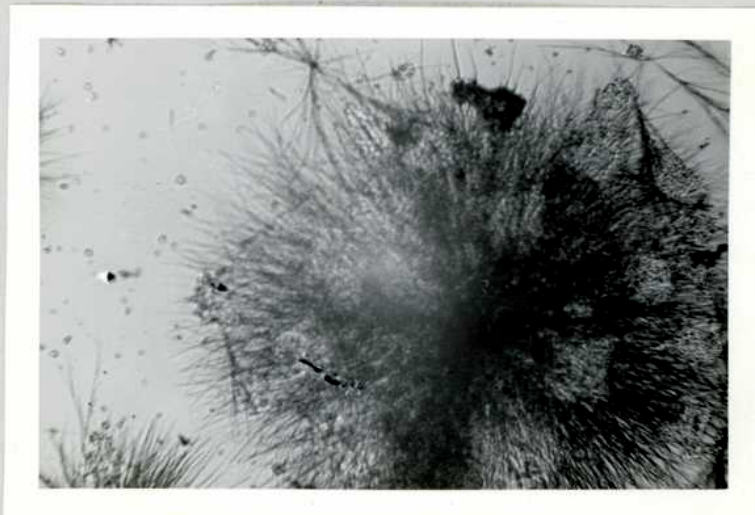


FIGURA 26

PICROLONATO DE CESIO (150 X)

- 20 γ Las agrupaciones son menores y no tan complicadas.Fig.26
- 2 γ Sólo se notan agujas ya de menor tamaño.Es raro encontrarlas agrupadas.
- 0,4 γ Esta es la mínima cantidad de cesio que se alcanza a reconocer con el ácido picrolónico.

CONCENTRACION OPTIMA

L.I. 100 γ

CONCENTRACION EXTREMA

L.I. 0,4 γ

A M O N I O



Peso del radical: 18,032

Sal empleada: ClNH_4

Peso molecular: 53,5

Origen:Dr.Peters & Rost
BERLIN

Se preparó la solución madre al 1% disolviendo la cantidad de 0,297 g. de cloruro de amonio en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

La solución así preparada reacciona con formación de un precipitado con la solución de ácido picrolónico.Este precipitado está constituido por agujas muy pequeñas.

CONCENTRACION LIMITE.-

Dilución 1 en 100.....Abundante precipitado de agujas pequeñas en todo el campo del microscopio.

Dilución 1 en 1000.....Agujas pequeñas en todo el campo.

Dilución 1 en 10.000.....Se notan las agujas pequeñas y muy cortitas;presentan una forma más prismática.

Dilución 1 en 20.000..Es la máxima dilución a la cual puede reconocerse el amonio.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 γ

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:20.000

L.I. 10 γ

M A G N E S I O

Peso atómico: 24,3

Mg

Sal empleada: $\text{Cl}_2\text{Mg}.6\text{H}_2\text{O}$

Se preparó una solución al 1% disolviendo 0,845 g. de cloruro de magnesio cristalizado con seis moléculas de agua en 10 ml. de agua destilada.

IDENTIFICACION.-

Los autores citados en la bibliografía hacen notar la gran tendencia a la sobresaturación, que en frío presentan las soluciones de magnesio agregadas del reactivo en estudio. Hemos comprobado esto y lo hemos utilizado, como se verá más adelante, al estudiar las mezclas en las cuales interviene el magnesio. Si evaporamos esa solución de magnesio y del ácido picrolónico observamos que aparecen hermosas agujas gruesas y cortas que se agrupan formando gruesas estrellas bien reconocibles. Dejando estar a la solución fría durante varias horas se nota la formación de un precipitado que reúne las mismas características ya anotadas.

CONCENTRACION LIMITE.-

- Dilución 1:100.....Gran abundancia de cristales formados por gruesas agujas cortas reunidas formando estrellas bien reconocibles.
- Dilución 1:1000.....Abundancia de cristales estrellados semejantes a los indicados arriba.
- Dilución 1:10.000.....Agujas en todo el campo del microscopio. Perfectamente reconocibles.
- Dilución 1:50.000.....Es la máxima dilución a que puede reconocerse la presencia de magnesio por medio del reactivo en estudio.

CONCENTRACION OPTIMA

C.L. 1:1000

L.I. 20 μ

CONCENTRACION EXTREMA

C.L. 1:50.000

L.I. 0,4 μ

MEZCLAS DE CATIONES DE LA QUINTA DIVISION

Observando el comportamiento de los cationes de quinta división frente al ácido picrolónico, comprobamos que aparte el magnesio y el amonio todos los demás dan origen a compuestos solubles para cuya observación es necesario observar la solución evaporada a sequedad. Tenemos entonces:

MEZCLA DE SODIO Y POTASIO

Una mezcla de volúmenes iguales de solución de igual concentración, de cada uno de ellos, reacciona con el reactivo quedando en el porta-objeto. luego de evaporar el líquido, una mezcla de cristales entre los cuales se alcanzan a distinguir agujas formando haces y estrellas, pero que no se pueden tomar como elementos útiles para distinguir estos dos elementos. Se puede efectuar la separación de estos dos elementos alcalinos y así lo hemos hecho, aprovechando la solubilidad del picrato de sodio. Teniendo la mezcla de ambos, precipito de la mezcla el picrato de potasio con una solución saturada de ácido pícrico o bien con ácido cloroplatínico y en el filtrado precipito sodio con el ácido picrolónico.

MEZCLA DE SODIO Y MAGNESIO

La mezcla no puede resolverse aprovechando la gran sobresaturación del magnesio, debido a que el sodio forma un compuesto soluble con el ácido picrolónico. Evaporando la solución, aparecen cristales que poseen una forma intermedia entre la forma cristalina que da el sodio y la que da el magnesio al reaccionar con el reactivo. No puede aplicarse pues este método para identificar sodio y magnesio, en presencia el uno del otro.

MEZCLA DE POTASIO Y MAGNESIO

Esta mezcla presenta el mismo inconveniente ya apuntado para el caso anterior. No se pueden reconocer los componentes individuales de una mezcla de potasio y de magnesio por medio del ácido picrolónico.

MEZCLA DE LITIO - SODIO - POTASIO - MAGNESIO

En esta mezcla el litio no interfiere, pero la gran sobresaturación del magnesio interfiere al impedir por esta causa que lo podamos separar de los otros componentes. Al efectuar la evaporación a sequedad sucede lo dicho más arriba, se producen cristales de formas intermedias entre las típicas de los componentes individuales.

MEZCLA DE POTASIO - RUBIDIO - CESIO

La gran similitud que presentan en sus formas cristalinas estos tres metales alcalinos hace imposible el reconocimiento de cada uno de ellos en una mezcla de los tres. Hay formación de cristales semejantes o iguales y por lo tanto no se puede individualizar a los componentes.

MEZCLA DE SODIO - RUBIDIO - CESIO

Ocorre lo mismo que en el caso anterior. No es posible individualizar a los componentes.

MEZCLAS DE RADICAL AMONIO CON METALES ALCALINOS

En todas las combinaciones posibles y a muy diversas concentraciones encontramos siempre las mismas dificultades, vale decir hay formación de cristales semejantes que impiden por completo el reconocimiento individual. En el caso del magnesio, su tendencia a la sobresaturación dificulta el reconocimiento pues una espera de varias horas hace que el reactivo tenga poca aplicación práctica en el uso común y rutinario del laboratorio. En todos estos casos de metales alcalinos junto con el radical amonio no ocurría la precipitación y era necesario evaporar a sequedad para llegar a observar, finalmente que se formaban cristales semejantes.

C O N C L U S I O N E S

A lo largo de estas páginas nos hemos referido a las reacciones que con el ácido picrolónico daban muchos de los cationes que se estudian en la Química Analítica común y si no hemos podido consignar el modo de actuar de más de ellos ha sido debido a la ya mencionada escasez de drogas y reactivos que circunscribe muchos esfuerzos y los anula.-

Como conclusiones de esta serie de ensayos podemos decir que el ácido picrolónico reacciona con formación de precipitado, con muchos cationes pero que las formas cristalinas se asemejan en muchos casos, en cuanto a forma y color, al variar las concentraciones, especialmente en las Concentraciones Extremas, lo cual dificulta el reconocimiento.

Aisladamente reaccionan bien:

- 1a. División : Hg_2^{++} Pb
- 2a. División : Grupo A: Bi Cu Cd Pb
 Grupo B: Sn (cristales no típicos)
- 3a. División : Fe (ferroso y férrico) Cr (trivalente)
 Mn (divalente) Zn Co Th Ce
 Ni (forma un precipitado amorfo)
- 4a. División : Ca Sr (los cristales de ambos se asemejan)
 Ba
- 5a. División : Mg NH_4^+
 Na K Rb Cs (para todos los metales alcalinos es necesario evaporar a sequedad para ver las formas características)

Por otra parte, en cuanto a su utilidad para resolver mezclas, hemos hallado en muchos casos la formación de cristales mixtos o semejantes que no permiten la individualización de los componentes. Como resultados positivos hemos encontrado su utilidad para resolver mezclas de La Primera División. Varios elementos no reaccionan con él y el catión mercurioso forma un precipitado cristalino completamente distinto del que origina el plomo.-

CONCLUSIÓN

Hemos observado, por otra parte su comportamiento diferencial con los cationes mercurioso y mercuríco; reacciona con formación de precipitado con el primero de ellos y no con el segundo. Se puede pues investigar de esta manera presencia de catión mercurioso en presencia de catión mercuríco.

En la 3a. división son muchos los elementos que reaccionan con él, pero en los casos de mezclas binarias, sólo si uno de los integrantes es el cromo, puede reconocerse el otro. Da distintas formas cristalinas con el catión ferroso y férrico, pero esa particularidad es poco aprovechable por las características del precipitado de este último.

En 4a. división, que es donde más se había estudiado la acción del reactivo, hemos repetido los trabajos ya citados y confirmado sus conclusiones.

En 5a. división hemos observado el comportamiento de los metales alcalinos, creyendo haber contribuido a esclarecer la contradicción que existía sobre el comportamiento del litio. El ácido picrolónico puede utilizarse muy bien para quinta división debido a la formación de compuestos solubles que luego por evaporación aparecen constituyendo cristales bien reconocibles. Se puede así aplicar como reactivo de superficie, con observación posterior del precipitado. No hemos entrado mayormente en este aspecto pero creemos que podría ampliarse la utilización del reactivo dentro del campo bromatológico, en el cual son muchas veces necesarias reacciones simples y de fácil ejecución, que permitan la individualización de ciertos elementos sin dificultad.

Resumiendo lo anterior, digamos para finalizar, que el ácido picrolónico es un buen reactivo para primera y quinta división, pudiendo además ser utilizado con resultados satisfactorios en los casos indicados. La poca cantidad de muestra necesaria lo hace sumamente útil para reacciones microquímicas y para reacciones de superficie con observación posterior "in situ" de los cristales formados. El ojo acostumbrado del observador no experimenta dificultad en reconocer los distintos elementos que dan precipitados cristalinos.-

Arnoldo Ruffini

H. S. S. S. S.