

Tesis de Posgrado

La Tioacetamida como reactivo de los cationes de 2a. y 3a. división

Peisojovich, Leonardo Mario

1953

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Peisojovich, Leonardo Mario. (1953). La Tioacetamida como reactivo de los cationes de 2a. y 3a. división. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0775_Peisojovich.pdf

Cita tipo Chicago:

Peisojovich, Leonardo Mario. "La Tioacetamida como reactivo de los cationes de 2a. y 3a. división". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0775_Peisojovich.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

LA TIOACETAMIDA COMO REACTIVO DE LOS CATIONES

DE 2a. y 3a. DIVISION

TESIS

presentada por:

Leonardo Mario Peisejevich

para optar al título de DOCTOR EN QUIMICA

año 1953.

TESIS! 775

1 17 3

LA TIOACETAMIDA COMO REACTIVO DE LOS CATIONES

DE 2a. y 3a. DIVISION

Resumen de la Tesis

Presentada por: **Leonardo Mario Peisejovich**

para optar al título de Doctor en Química.

Este trabajo consta de tres partes: La primera comprende un estudio bibliográfico de la utilización de la Tioacetamida, una serie de resúmenes de esquemas de métodos que eliminan el empleo del SH_2 como reactivo y de resúmenes de trabajos sobre diversos aspectos del uso del SH_2 , como ser sobre su toxicidad y sobre factores que influyen en la precipitación de cationes de 2a. división con SH_2 .

La segunda parte se refiere a la síntesis de la Tioacetamida, y después de una revisión bibliográfica se detallan todas las experiencias que condujeron al método utilizado finalmente. Además incluyen algunas notas complementarias sobre la preparación de algunas de las materias primas utilizadas en la síntesis de la Tioacetamida.

La parte experimental se divide en tres secciones: La 1ra. se refiere a las reacciones individuales de todos los cationes comunes, especialmente los de 2da. y 3ra. división, en diversos medios y condiciones. La 2da. contiene las referencias de reacciones con soluciones complejas de varios cationes, divisiones y mezclas de divisiones entre sí. Estas dos secciones contienen varias tablas con datos sobre cada experiencia. Finalmente se incluye un estudio microquímico de las reacciones de la Tioacetamida con varios cationes.

Arnoldo Lunkin

TESIS: 775

Agradezco al Doctor Arnolde Ruspini toda la colaboración prestada en la ejecución del presente trabajo.

Al Doctor Emilio Calderón por la autorización para utilizar los laboratorios de la Cátedra de Química Orgánica - ler. Curso y las indicaciones que condujeron a la síntesis de la Tioacetamida.

Al señor E. H. Dunne por haber llevado a cabo las gestiones que permitieron el envío de una muestra de Tioacetamida técnica por parte de la casa British Drug House.

A MI MADRE

PALABRAS PREVIAS

Desde que se comenzó a usar el SH_2 como reactivo corriente en análisis, junto con su utilidad como precipitante para muchos cationes se advirtieron sus dos inconvenientes principales: olor nauseabundo y toxicidad.

La eliminación de estos inconvenientes puede alcanzarse de dos maneras principales. Una, que podríamos llamar de orden mecánico, mantiene el SH_2 como reactivo pero trata de hacer inofensivo su uso; perfecciona los métodos de producción de ese gas en el laboratorio y dota a éste de los mejores dispositivos para la rápida y total evacuación del exceso de gas no utilizado o de sus soluciones. Si bien técnicamente el problema tiene solución, implica dispositivos que no están al alcance de todas las laboratorios por lo caro en su instalación y conservación.-

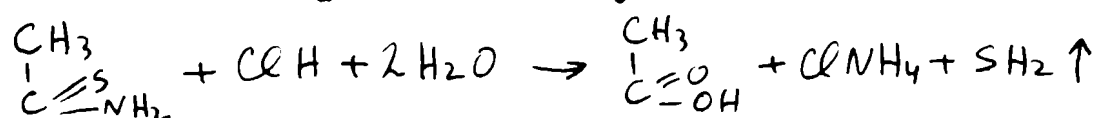
La otra manera, de orden químico, puede recurrir ya sea al total reemplazo de ese reactivo en análisis cualitativo -con el consiguiente cambio en el esquema clásico de investigación- o a la producción en solución acuosa del ión sulfuro precipitante, por la descomposición más o menos rápida de alguna combinación labil, no engendrándose en ningún momento cantidad apreciable de hidrógeno sulfurado.

Es la última posibilidad señalada la que se ha estudiado en este trabajo de tesis, que someto a consideración de los señores Profesores.

INTRODUCCION

La aplicación de la Tioacetamida en la marcha sistemática se basa en la hidrólisis que sufre en medio ácido o alcalino, con lo que genera SH_2 nascente.

La reacción de descomposición probablemente proceda en varias etapas, pero los productos finales resultan ser fundamentalmente hidrógeno sulfurado y ácido acético.



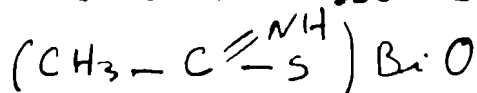
Lo que se comprueba investigando con ácido sulfúrico y alcohol amílico el ácido acético y con papel impregnado de acetato de plomo el SH_2 .

El primer estudio sobre la aplicación de la Tioacetamida en analítica como substituyente del SH_2 fué hecho en 1949 por Barber y Grzeskowiak (1). Estos autores agregan directamente una solución acuosa de Tioacetamida a la solución de cationes. Estudian concisamente las condiciones requeridas para la precipitación, pero no entran en detalle sobre concentraciones.

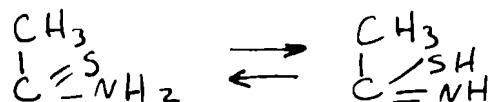
Un estudio más intensivo fué hecho por Fraschka y Jakobljovich (2) a (10) como aplicación al análisis cuantitativo. El método general implica la separación del catión en estudio por medio de la Tioacetamida con posterior determinación gravimétrica del precipitado, o posterior volumetría del precipitado redissuelto. Estudian la influencia del medio (ácido o alcalino), y también la diferencia entre los ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico.

Fraschka (11), por su parte, estudió la precipitación cuantitativa de sulfuro en microanálisis con solución de Tioacetamida.

En otro orden de aplicación Nawilew (12) y Welcher(13) han estudiado reacciones coloreadas de la Tioacetamida con Bi. Utilizan el reactivo en solución alcohólica, lo que da coloración amarillenta. Encuentran probable la formación del compuesto:

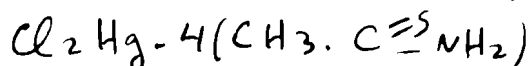
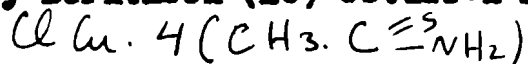


Debido a una enolización de la Tioacetamida:

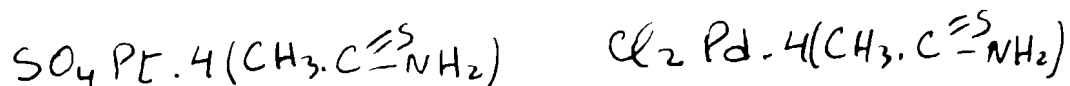
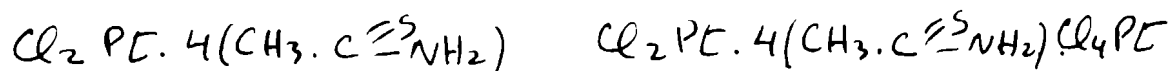


Interfieren los cationes de 2a. y 3a. división.

Hemos hallado también mención en la bibliografía de complejos de la Tioacetamida con diversos cationes. Kurnakow (14), Ishikawa (15) y Bernthsen (16) estudian las siguientes:



Kurnakow cita además combinaciones con metales preciosos en su extenso trabajo sobre bases metálicas complejas.



Como estos complejos cristalizan rápidamente, hemos hecho un estudio microquímico buscando una posible aplicación analítica.

**LA ELIMINACION DEL SH_2 COMO REACTIVO EN LA MARCHA
SISTEMATICA**

La primera edición del Análisis Cualitativo de Fresenius fué publicada en 1840. Este esquema, modificado y mejorado por otros investigadores, ha quedado como la parte básica del procedimiento standard para el análisis de los cationes hasta el momento presente.

La más grande objeción al uso del SH_2 en el análisis cualitativo es la naturaleza venenosa del gas. La producción y uso del SH_2 por cualquier método, también limita la rapidez del análisis.-

Ya en 1842 se hicieron tentativas para reemplazar el SH_2 con reactivos precipitantes menos objetables. Hasta la fecha se han hecho más de 50 esquemas de análisis sin SH_2 . Más adelante se resumen algunos de ellos.

A pesar de los muchos inconvenientes de la separación de cationes de Fresenius, los proponentes de los esquemas no han producido un substitute satisfactorio durante un período de más de 100 años.

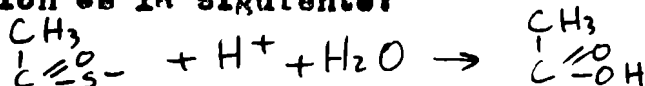
Con un examen de las tablas de solubilidad para posibles aniones precipitantes, distintos del ión sulfuro, llegamos a la conclusión que la diferencia de los productos de solubilidad de las sales de cualquier otro anión no es suficiente para dar una separación completa y neta de cationes entre sí, o por lo menos agruparlos en pocas divisiones bien diferenciadas.

Veamos ahora algunos de estos esquemas:

A) Método al Tioacetato de Schiff y Tarugi (17):

En este método se reemplaza solamente el SH_2 por el ácido Tioacético. Se agrega una solución debilmente amoniacal de Tioacetato de amonio a la solución clorhídrica (proveniente

de 1ra. división) que contiene todos los otros cationes. Se calienta, con lo que se transforman en sulfuros todos los precipitados y se deja enfriar (reprecipita el SCD). La reacción de descomposición es la siguiente:



El Ácido Tioacético tiene un olor desagradable y es demasiado caro.

B) Método al Sulfuro de Sodio de Vertman (18):

En este método se precipitan la mayoría de los cationes con sulfuro de sodio en medio alcalino:

Se oxida la solución clorhídrica o nítrica con agua de Bromo o ClO_3K , se neutraliza con CO_3Na_2 , se alcaliniza fuertemente con NaOH y se agrega exceso de SNa_2 . Se filtra.

<p>En el <u>Filtrado</u> se encuentran AlO_2^- y las sulfosales de As, Sb, Sn, Hg y Ni.</p>	<p>En el <u>Residuo</u> están además de los sulfuros pesados, los carbonatos y eventualmente los fosfatos alcalinoterreos y el $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Se trata en frío con solución de ClH diluida, saturada de SH_2 (se prepara agregando SNa_2 a solución de ClH diluida). Se filtra.</p>	
<p>En el <u>Filtrado</u> se investiga $\text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, U, Fe, Zn, Mn}$ (pequeñas cantidades de Ni y Co) y $\text{PO}_4^{=}$.</p>	<p>El <u>Residuo</u> se trata con NO_3H diluido y caliente. Se filtra</p> <p>El <u>Filtrado</u> puede tener $\text{Ag, Pb, Bi, Cu, Cd}$ y Co.</p>	<p>El <u>Residuo</u> contiene, además de azufre SHg negro o $\text{2SHg} \cdot (\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ blanco, SAs_2 y SO_4Pb.</p>

C) Método del Tiosulfato de Vortman (19):

El principal reactivo utilizado es el Tiosulfato de Sodio, pero también utiliza el SH_2 en solución amoniacal. J. Mac (ver más adelante: N) utiliza un método similar.

El grupo I lo precipita con ClH : Ag , Hg^+ y Pb .

El grupo II con SO_4H_2 : Pb , Ba , Sr , Ca .

El grupo III con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$: As , Sb , Sn , Hg^{++} , Bi , Cu , Cd , Al , Cr y U .-

El grupo IV con $\text{ClNH}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{SH}_2$: Fe , Ni , Co , Zn , Mn , y también Cd .

El grupo V está formado por Ca y Mn .

El grupo VI: Na , K y NH_4^+ en la solución original.

D) Separación por las sales de hidrazina y de hidroxilamina, de Ebler y Knövenagel (20).

Este es un método muy complicado, que utiliza una solución de cloruro de hidrazina con IH fumante para reducir arseniato a arsenito, y a la solución obtenida se agrega otra solución de cloruro de hidroxilamina y se satura con amoníaco concentrado (precipitan los hidróxidos de Al , Cr , Fe , Bi y Pb y Hg metálico).

Con sulfocianuro de amonio se separa el Cu , y luego - con sulfuro de amonio precipitan Zn , Mn , Ni , Co y Cd . Finalmente al acidificar este último filtrado precipitan As y Sn , quedando en solución los metales alcalinotérreos y alcalinos que se identifican de la manera común.-

E) Método de separación basado en la precipitación variable con KOH , y CO_2K_2 , según Almkvist (21).

- I) La solución de la sustancia en ácidos se evapora a pequeño volumen. Se agrega KOH, y luego $\text{CO}_3\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ y se calienta. Quedan en solución As, Sb, Sn, Pb, Zn, Al y Cr.
- II) El precipitado de I se disuelve calentando con ácido nítrico y agua oxigenada, se evapora a seco en bañomaria (si hay fosfatos se agrega Sn), se toma con agua y se filtra el precipitado de $\text{Sn}(\text{Sb, As,})\text{PO}_4$ y SiO_2 .-
- III) Al filtrado de II se agrega amoníaco y agua oxigenada, se calienta y luego se agrega oxalato de amonio. El precipitado de III contiene Fe, Mn, Bi, Ba, Sr y Ca.-
- IV) El filtrado de III, que puede tener traza de Ba, se trata con ácido sulfúrico con lo que precipita el resto como SO_4Ba .
- V) Al filtrado de IV se agrega solución de sulfato de hidrazina y se deja a calor suave varias horas. Se separan al estado metálico Ag y Hg.
- VI) En el filtrado de V quedan Cu, Cd, Ni, Co y Mg.-

F) Investigaciones de Munro (22).

El autor compara el método de Brockman (ver más adelante J) con el método clásico. Son seis grupos o divisiones:

El grupo I es el clásico: Ag, Hg^+ , Pb.

El grupo II es el de los sulfatos insolubles: Pb, Ba, Sr y Ca

El grupo III es el anfotérico: Sn, As, Sb, Zn, Cr y Al.

El grupo IV aquellos metales que forman fosfatos insolubles en presencia de amoníaco en exceso: Mn, Fe, Bi y Mg.-

El grupo V los metales que forman complejos solubles con amoníaco: Cu, Hg^{++} , Co, Ni y Cd.

El grupo VI comprende los metales alcalinos.

G) Separaciones en medio alcalino de Gerstensang (23).

Trabaja en escala microquímica, separando el grupo I con ClH . El centrifugado lo trata con soluciones de CO_3K_2 , KOH y Bromo, que precipitan los grupos II, III y IV. En el centrifugado los grupos V y VI.

El precipitado II, III y IV se disuelve en $\text{ClH} + \text{H}_2\text{O}_2$ y luego se trata con ClNH_4 , NH_4OH y H_2O_2 que precipita el grupo II (Hg, Bi, Mn, Fe, y Pb).

El centrifugado de II se trata con solución de fosfato disódico y amoníaco que precipita el grupo III (Ca, Sr, Ba y Mg).

El centrifugado de III se trata con soluciones de KOH y Bromo que precipita el grupo IV (Cu, Cd, Ni y Co). El centrifugado se tira.

El centrifugado V y VI se trata con ClH diluido, luego con ClNH_4 y NH_4OH que precipita el grupo V (Sb, Sn y As).

En el centrifugado de V queda el grupo VI (Zn, Cr y As).

H) El sistema Iowa de Análisis Cualitativo sin SH_2 J. Cornog (24).

El 1er. grupo como el clásico (Ag, Hg^+ y Pb).-

El 2º grupo lo precipita con SO_4H_2 más alcohol (Pb, Ba, Ca) (?Sr?).-

El 3r. grupo con $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ en solución buffer acetato-acético (Hg^{++} , Bi, Fe, Cu, Co, Ni, Cd, Zn, As, Sb y Sn).

El 4º grupo con $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ en solución alcalina (Mn, Mg, Al, y Cr).-

El 5° grupo los metales alcalinos.

El autor incluye una bibliografía sobre el mismo tema, muy detallada, y como es de interés se transcribe a continuación:

- | | |
|--|---|
| I) Almkvist (ver E) (21) | KOH |
| II) Brockman. Qualitative Analysis (1930) | KOH+Na ₂ O ₂ |
| III) Dregance. J. Pharm. Belg. 13, 771 (1931) | S ₂ O ₃ Na ₂ |
| IV) Donath. Chem. Ztg. 15, 1020 (1891)
32, 629 (1908) | NaOH+SNa ₂ |
| V) Ebler, Z. anorg. Chem. 48, 61 (1903)
A. anal. Chem. 50, 603 (1911) | NH ₂ OH |
| VI) Eyster. Am. Chem. J. 7, 21 (1885) | S(NH ₄) ₂ |
| VII) Hall, Trans. Maryland Acad. Sci. 4, 8 (1921) | |
| VIII) Hinly, Ann. Chem. Pharm. 43, 150 (1842) | S ₂ O ₃ Na ₂ |
| IX) Knoevenagel y Ebler (ver D) (20) | |
| X) Lucknow. Z. anal. Chem. 26, 9 (1887) | C ₂ O ₄ H ₂ |
| XI) Macchia. Z. anal. Chem. 72, 180 (1927) | |
| XII) Munro (ver F) (22) | |
| XIII) Mullinx. J. Chem. Ed. 1, 67 (1924) | NaOH y H ₂ O ₂ |
| XIV) Orłowski, A. Anal. Chem. 22, 357 (1882) | S ₂ O ₄ (NH ₄) ₂ |
| XV) Panfil. Mon. Sci (IV) 24, II, 641 (1910) | KOH |
| XVI) Petersen. Z. anorg. Chem. 67, 253 (1910) | |
| XVII) Rawitsch. J. Russ. Phys. Chem. Soc. 30, 51 (1898) | S(NH ₄) ₂ |
| XVIII) Saichiro, Nagani y Tokio. J. Chem. Soc. Japón
53, 237 (1932) | por fusión |
| XIX) Schiff y Tarugi. (ver A) (17) | |
| XX) Selvatici. Bull. Assoc. Suer. dist. 27, 361 (1910) | C ₂ H ₃ OSH |
| XXI) Strobal. Archv. Hem. Farm. 2, 77 (1928) | C ₂ H ₃ OSH |
| XXII) Tarugi, Gazz. chim. ital. 25, II, 478 (1895) | |

XXIII) Tougarinoff. J. pharm. Belg. 15, 174, 189, 205. 223, (1933)	$S_2O_3Na_2$
XXIV) Trapp. Z. anal. Chem. 51, 475 (1912)	$S(NH_4)_2$
XXV) Vohl-Ann. Chem. pharm. 96, 237 (1885)	$S_2O_3Na_2$
XXVI) Vortman (ver C) (19)	
XXVII) Vortman Allegemeiner Gang. Leipzig 2a. ed. (1919)	
XXVIII) Vortman Z. anal. chem. 87, 190 (1932)	per fusión
XXIX) Warder. Am. Chem. J. 7, 111 (1885)	$S(NH_4)_2$
XXX) Zettnow. Pogg. ann. 130, 324 (1867)	SO_4H_2

Estos sistemas se pueden agrupar en dos clases generales: 1°), aquellos que usan el ión sulfuro de fuentes como sulfuros alcalinos, Tiosulfato o Tioacetato (III, IV, VI, VII, VIII, XVII, XIX, XX, XXI, XXIII, XXIV, XXV, XXVI y XXIX); y 2°), aquellos sistemas que evitan el uso del ión sulfuro completamente o casi (I, II, V, IX, X, XI, XIII, XIV, XV y XVIII).

I) Un esquema de análisis cualitativos con el uso de reactivos orgánicos de Dobbins, Markham y Edward (25).

I) La solución problema se acidifica con ácido nítrico y se agrega agua oxigenada para reducir cromatos y permanganatos, luego se agrega ClH: grupo I (Ag, Pb, y Hg⁺).

II) Al filtrado de I se agrega ácido nítrico concentrado y se calienta para oxidar As^{++} , Fe^{++} , Sb^{++} , y Sn^{++} a una porción se agrega molibdato de amonio y si hay precipitados amarillos: As^{v+} a otra porción se agrega Cl_2Sn , y si hay precipitados blancos que pasa a gris: Hg^{++} (grupo II, As y Hg).-

III) Al resto de la solución se agrega amoníaco hasta alcalinidad, luego ClH hasta acidez y finalmente el reactivo

Piridina-Sulfocianuro. El precipitado del grupo III está formado por los hidróxidos de Fe, Bi, Pb, Al, Cr, Sb, y Sn y los complejos $Py-SNS^-$ de Cu, Co, Ni, Cd, Zn, y Mn.-

IV) El filtrado de III se alcaliniza con amoníaco, se agrega carbonato de amonio y se calienta. Precipita el grupo IV (Ba, Sr, y Ca.). El filtrado tiene el grupo V (Mg, Na y K).-

J) Análisis cualitativo sin SH_2 . C.J. Brockman(26).

Grupo I: Con ClH (Ag, Pb, Hg^+).

Grupo II: Con SO_4H_2 y alcohol (Pb, Ba, Sr, Ca).

Grupo III: Con KOH y Na_2O_2 en solución queda (Sn, As, Sb, Zn, Cr y Al). El precipitado de III se disuelve en agua regia, se neutraliza con carbonato de amonio, se agrega amoníaco y fosfato diamónico.

Grupo IV: en el precipitado (Mn, Fe, Bi y Mg).-

Grupo V: en el filtrado (Cu, Hg^{++} , Co, Ni y Cd).-

Grupo VI: en la solución original metales alcalinos.

K) Separación por medio del ión fosfato de Debbins y Gibrath (27).

Dividen los cationes comunes en cinco grupos:

Grupo I: Cationes que precipitan con ClH (Ag, Hg^+ , y Pb).

Grupo II: Cationes cuyos fosfatos son precipitados en solución conteniendo fosfato de amonio monobásico y ácido láctico como complejante (Pb, Bi, Fe y Cr).- El Sn precipita como ácido β stánico.

Grupo III: Cationes cuyos fosfatos precipitan al alcalinizar con amoníaco (Al, Mn, Ba, Sr, Ca y Mg).-

Grupo IV: Cationes que forman complejos insolubles Piridina-Tiocianato en ácido acético diluido (Cu, Zn, Ni, Co y Cd).

Grupo V: Cationes que no precipitan en los cuatro primeros grupos (Hg, Sb, As, Na, K, y NH₄).

L) Separación con S(NH₄)₂ Herndon (28).

Modifica únicamente las divisiones 2a, y 3ra.

El grupo II consiste en aquellos cationes que son precipitados por amoníaco en presencia de cloruro de amonio (Hg, Bi, Pb, Sb, Sn, Fe, Al y Cr).

El grupo III es el resto de los cationes que puede ser precipitado por sulfuro de amonio en solución amoniacal (Cu, Cd, Co, Ni, Mn y Zn). El As queda en solución, pero al acidificar precipita.

M) Método de separación con SH₂ absorbido sobre una resina sintética. Shirley Gaddis (29).

La autora utiliza una resina sintética, del tipo de condensación aminoformal, chido, que tiene la particularidad de absorber aniones, y se emplea saturada de SH₂. La Amberlite IR-4 es un sólido marrón, granulado, parecido al aserrín. Se humedece con agua y se mantiene varios días en un balón provisto de un tapón con un solo orificio y conectado con una fuente de SH₂ (un Kipp, por ejemplo) agitando algunas veces. La resina absorbe 12% de su peso de SH₂, y es bastante estable si se mantiene en frascos bien tapados (hasta 8 meses).

El método en escala semimicro consiste en evaporar el filtrado del grupo I a sequedad, disolver en 4 ml. de ClH - 0,35 N y agregar 400 Mg. del precipitante. Se calienta a EM. y luego se sigue con la marcha sistemática común, o sea la

separación con KOH 6 N de los subgrupos 2 A y 2 B. Con el grupo 2 A (que contiene además la resina en el precipitado) se disuelve en ácido nítrico, en este momento suele desolverse parte de la resina con lo que al agregar amoníaco (para precipitar Bi y reconocer Cu) se produce un color amaranjado que no lesta para percibir el color azul del ión cupramónico, y por lo tanto hay que hacer un ensayo complementario del Cu.-

N) Un nuevo esquema de análisis cualitativo elemental de A.J. Mac (30).

En este método, similar al de Nertman ver C) precipita los sulfatos y luego utiliza Tiosulfato de sodio. Los metales alcalinos se investigan en la solución original.

I) A la solución se agrega ClH diluido. Se filtra. El precipitado contiene Ag, Hg⁺, y Pb.

II) El filtrado de I se evapora un poco, se agrega un poco de alcohol y una solución saturada de sulfato de sodio. Se deja reposar unos minutos y se filtra. El precipitado contiene Pb, Ca, Sr, y Ba.

III) El filtrado de II se evapora un poco, se enfría; se neutraliza con amoníaco y luego se agrega ClH hasta debilmente ácido. Luego se agrega solución de Tiosulfato de sodio y se calienta. Luego se filtra. El precipitado contiene As, Sb, Hg⁺, Cu, Bi y posiblemente Sn.-

IV) Se evapora hasta 20 ml. Se agrega 5 ml. de agua regia y se hierve. Se filtra el azufre. Se ensaya una porción del filtrado para fosfatos, con molibdato de amonio y se hierve. Si hay fosfato se sigue como se indica al final. Si no hay fosfato se agrega amoníaco en exceso y luego solución de carbonato de amonio. Se calienta y se filtra. El precipitado contiene Fe, Mn, Cr, Sn, Al, Ca y Pb.-

V) Al filtrado de IV se le agrega considerable exceso de NaOH y se hierve hasta eliminación de amoníaco. Se filtra. El precipitado contiene Ni, Co, Cd y Mg.

VI) Al filtrado de V se agrega solución de sulfuro de amonio. Un precipitado blanco indica Zn.

Nota: Si hay fosfatos se agrega suficiente amoníaco hasta obtener un precipitado permanente. Si no aparece precipitado no hay metales de los grupos IV, V, y VI.- Se disuelve el precipitado en ácido acético diluido. Se agregan dos gr. de acetato de amonio y se hierve. Se agrega una solución neutra de cloruro férrico a la solución hirviente, gota a gota, hasta que se forma un color rojo oscuro. Se calienta un minuto más y se filtra. El precipitado se tira, el filtrado se sigue como figura más arriba.- Si hay fosfatos el Fe debe investigarse en la solución original con ferrocianuro de potasio.-

TOXICIDAD DEL ACIDO SULFIDRICO

El SH_2 es muy tóxico; ha dado lugar a gran número de accidentes (asfixia en los limpiadores de oleaceas por ejemplo), pero la dosis tóxica para el hombre no se conoce de un modo preciso. Prácticamente para el hombre, un aire que contenga el 0,06% es peligroso, al 0,1% es mortal, según Marquat (31). Los gases que determinan accidente suelen ser mezclas complejas.

Según Browardel y Leye un perro muere en dos minutos después de haber respirado 5 litros de una mezcla al 2%; en 4 ó 5 minutos después de respirar 500 litros de una mezcla al 0,05%.-

Roger Douris (32) acepta como lo más probable los siguientes datos:

0,05 % de SH_2 dosis soportable para el hombre

0,07 á 0,08% dosis peligrosa

0,08 á 0,15% dosis rapidamente mortal.

En cambio E.Kohn-Abrest (33) en un trabajo más reciente da estos datos sobre la toxicidad en el hombre y los perros en el aire:

0,02 % es mortal en menos de 1 hora.

0,1 % es mortal en menos de media hora.

0,2% es mortal en algunos minutos.

1 % es fulminante.

Concentraciones menores que 0,007 % son dañosas, producen a la larga lesiones pulmonares, caquexia y desórdenes nerviosos.

Según Grau y colaboradores (34), la dosis máxima tolerable en ambientes de trabajo sería de 20 p.p.m.(0,002 %), habien-

de encontrado estos mismos autores entre 0,5 y 27,9 p.p.m. en diversos lugares de fábricas de productos químicos, hilanderías y obras cloacales.-

Hay dos formas de envenenamiento por el hidrógeno sulfurado. En una, la muerte es instantánea y parece muy claramente debida a una acción sobre los centros nerviosos; en la segunda la muerte es lenta, y debe atribuirse a la vez a fenómenos de asfixia y a una acción que se ejerce sobre los elementos histológicos, y aún de modo más especial sobre las células de los centros nerviosos (Browardel y Leye, Peyrou).

El hidrógeno sulfurado, tan tóxico cuando se introduce por la respiración, deja de serlo cuando penetra en el estómago o en el intestino; los experimentos más modernos tienden a demostrar que la mucosa digestiva absorbe con dificultad y de un modo irregular el SH_2 cuando está disuelto en los líquidos del intestino.-

En los animales de sangre caliente intoxicados con SH_2 , la muerte sobreviene por parálisis de los centros nerviosos, principalmente de los del corazón y de la respiración, antes de que la sangre haya sufrido una alteración notable. Sin embargo, la sangre es negra y presenta modificaciones espectroscópicas.

Circulación - Las dosis débiles producen frecuencia y debilidad del pulso; las dosis mortales, por el contrario su retardo y debilidad, y más adelante la cianosis de la asfixia.-

Sistema nervioso: - Inhalado a dosis débiles, el gas determina cefalalgia, vértigos y palidez de la cara; a dosis mortales, los efectos son algún tanto variable, según que la muerte sea rápida o lenta. En la primera forma, la pupila se dilata inmediatamente la córnea queda insensible, los reflejos desaparecen, las extremidades quedan contraídas. En la segunda a los mismos caracteres nerviosos se unen fenómenos de asfixia (risa intensa y convulsiones generales).-

ESTUDIOS EN LA PRECIPITACION DE LA 2da. DIVISION DE
CATIONES CON SH₂-

Leo Lhrman (35) ha investigado detenidamente el efecto de diversos factores sobre la precipitación de la 2da. división. Como sus conclusiones tienen interés para comprender algunas anomalías que ocurren en el uso de la Tioacetamida, como por ejemplo el enorme exceso de reactivo necesario para precipitar Pb⁺⁺, Cd⁺⁺ y Sn⁺⁺ (4 ó 5 veces la cantidad teórica), transcribimos un pequeño resumen de su trabajo.-

I) Una solución conteniendo 100 mg. de cada catión se evaporó a sequedad, se disolvió en ClH concentrado hasta 100ml. Luego se pasó SH₂. El filtrado se diluyó con agua para llevar a 7,5 N y el proceso se repite para llevar a 3,7 N. Desde este momento, para no aumentar tanto el volumen, cada vez se hierve para expulsar el SH₂, se neutraliza con amoníaco y luego se agrega cantidad suficiente de ClH y agua para llevar 100 ml. de solución a diversas normalidades. Los resultados de los análisis de los precipitados obtenidos en cada caso fueron los siguientes:

TABLA I

<u>Conc. de ClH</u>	<u>Metales encontrados</u>
12 N	Hg, Cu (poco), As
7,5	Hg, Cu, Bi (poco), Cd, Sb
3,7	Pb, Bi, Cu (poco), Sb, Sn
2,5	No hubo precipitación
0,7	Pb, Sn
0,3	Sn (poco)
0,2	Pb
0,1	No hubo precipitación
0,05	Pb, Cd (poco)
0,01	No hubo precipitación
0,005	Pb (poco)
Alcalina con amoníaco	No hubo precipitación

Luego estudia los casos particulares de Pb y Cd, que persisten en la solución a pesar de los repetidos pasajes de SH_2 . Llega a las siguientes conclusiones:

1°) Todos los cationes de la 2da. división cuando están presentes juntos, no solamente precipitan en concentraciones de ClH mayores que las calculadas, excepto en los casos del As^{+++} , pero también en más de una diferente concentración ácida. 2°) Después de la precipitación parcial de Pb y Cd por SH_2 en solución conteniendo una gran concentración de ClH, cantidades definidas del Pb y Cd remanentes no son precipitadas como sulfuros en ClH 0,3 N, cuando la solución contiene apreciables cantidades de cloruro de amonio. 3°) Cuando la solución original conteniendo una alta concentración de ClH es neutralizada con amoníaco y la solución se lleva luego a ClH 0,3 N, cantidades apreciables de Pb y Cd no son precipitadas por SH_2 .- 4°) La cantidad de Pb y Cd no precipitadas por SH_2 en solución 0,3 N de ClH es mayor -si la solución ácida fuerte antes del ajuste a 0,3 N es hervida o si la solución original es hecha primero agregando ácido y luego agua.-

II) En la segunda parte de su trabajo Lehrman estudia la influencia de distintas concentraciones de cloruro de amonio en la precipitación completa de los metales aparte del Pb y Cd. Llega a las siguientes conclusiones:

1°) La mayor concentración de ClH a la cual el SH_2 puede precipitar 100 mg. de distintos cationes en 100 ml., separadamente, como sulfuros es la siguiente:

TABLA II

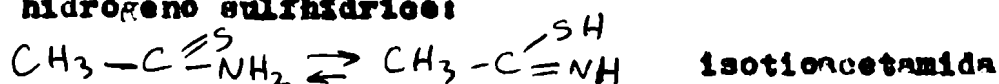
As^{+++}	Hg^{++}	Cu^{++}	Sb^{+++}	Bi^{+++}	Sn^{+++}	Sn^{++}
12 N	12 N	7,9 N	5,9 N	3,6 N	3,3 N	2,6 N

2º) Si cada filtrado del procedimiento anterior es hervido para eliminar el SH_2 , neutralizado con amoníaco, luego llevado a 100 ml. de ClH 0,3 N y se pasa SH_2 , los cationes aún presentes en la solución son completamente precipitados. 3º) Partiendo de 100 mg. separadamente de cada catión investigado, agregando la cantidad de ClH concentrado para dar la concentración encontrada en la tabla II, neutralizando con amoníaco, ajustando a 100 ml. de ClH 0,3 N y pasando SH_2 , solamente el Sn^{+++} es incompletamente precipitado. La cantidad de Sn^{+++} que no es precipitada fué determinada en 2-3 Mg. 4º) Una solución conteniendo 100 mg. de cada catión de 2da. división (Sn como Sn^{+++}), a la cual se agrega la cantidad de ClH concentrado determinado para Sn^{+++} (3,3 N), y sometida al mismo proceso que en 3º, se encontró que la cantidad de Sn^{+++} no precipitada es menor que 1 mg. en ClH 0,3 N.-

III) En la 3ra. parte el autor investiga la causa de la no precipitación de cantidades apreciables de Pb^{++} y Cd^{++} y pequeñas de Sn^{+++} . Encuentra dos factores posibles a) un efecto salino e b) una formación de complejos cloruro-catión. Llega a las siguientes conclusiones: 1º) El ión cloruro, debido a b), es la causa de la incompleta precipitación de Pb^{++} , Cd^{++} y Sn^{+++} por SH_2 en solución 0,3 N ácida. 2º) Las sales de amonio de otros aniones (nitratos, sulfatos y acetatos), no impiden la completa precipitación de esos tres cationes en las mismas condiciones. 3º) Para eliminar el ión interferente cloruro se han usado dos métodos, uno por simple evaporación y otro por evaporación con ácido nítrico, con lo que se asegura una precipitación completa.-

SINTESIS DE LA TIOACETAMIDA

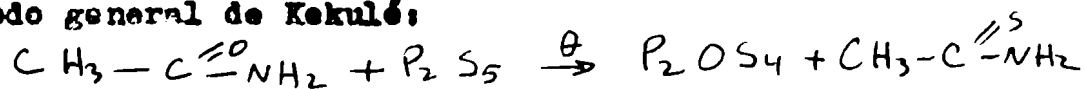
La Tioacetamida es un sólido cristalino amarillo parduzco, prismamonoelínicos, que funde a 107,5 - 108,5 °C. Es soluble en agua, alcohol, benceno, éter. Se disuelve en álcalis y de sales metálicas derivadas de la forma iso por substitución del hidrógeno sulfhídrico:



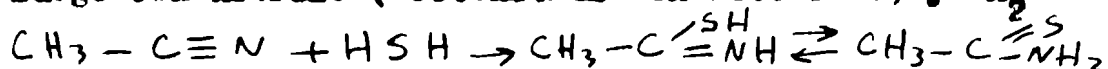
Berthsen (16) prepara la Tioacetamida por la adición de SH₂ al acetonitrilo en solución alcohólica amoniacal.

Heffmann (36) da dos métodos el anterior y otro con P₂S₅ y acetamida.

Zappi (37) también cita estos métodos, primero el método general de Kekulé:



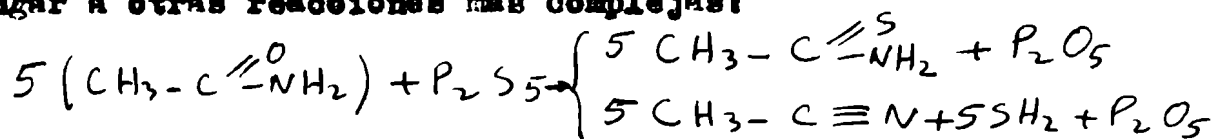
y luego con nitrilo (acetonitrilo en este caso) y SH₂



Welcher (13) trae las siguientes indicaciones para la síntesis de la Tioacetamida: "Mezclar 5 moles de acetamida y 1 mol de P₂S₅ con algunos volúmenes de benceno y calentar por unos minutos a BM. con agitación. Filtrar y evaporar el filtrado. Este solidifica al enfriar, dando una masa de cristales amarillos. Se purifica por recristalización en benceno."

Los bajos rendimientos obtenidos en la práctica se deben posiblemente a la formación de elevadas cantidades de resinas rojizas, parcialmente solubles en agua.

Henry (38) trae una interpretación que implica la formación de productos secundarios, los que a su vez podrían dar lugar a otras reacciones más complejas:



Un factor muy importante es la temperatura, pues se ha observado que un calentamiento prolongado durante la síntesis

disminuye el rendimiento, es decir que la reacción sería exotérmica.

PARTE EXPERIMENTAL

1°) Se tomaron 20 gr. de acetamida recién destilada (ver en notas: preparación de acetamida) y se mezclaron en un merterero con 15 gr. de pentasulfuro de fósforo molido. Se agregaron 40 ml. de benceno seco y se calentó a reflujo en B.M. en un balón de 250 ml., agitando todo el aparato cada tanto. Se observa que la masa se va poniendo roja y al mismo tiempo el benceno sobrenadante se colorea de amarillo rojizo. Al cabo de media hora se filtró el líquido, cristalizando rápidamente en el filtro y en el vaso de precipitados. El residuo pastoso del balón se extrae con benceno en caliente y se junta con las aguas madres; se destila esta solución bencénica hasta que queda reducida a la tercera parte y se deja cristalizar. El benceno destilado pasa algo coloreado. Los cristales se juntan, se filtra por büchner, se lavan con benceno seco y se secan al aire. Rendimiento 2 gr. ó sea un 8% del teórico (25 gr.).-

2°) Siguiendo la misma técnica se toman 100 gr. de acetamida recién destilada y 75 gr. de P_2S_5 en un balón de 500 ml., con 140 ml. de benceno seco. Se calentó a B.M. durante 1 hora, pero rendimiento fué menor, 7 gr. ó sea 5,5 %.-

3°) Se modificó el método. Se mezclan 130 gr. de acetamida destilada con 200 ml. de benceno seco en un balón de Claisen de 500 ml. con la rama lateral descendente obturada. La boca lateral lleva un refrigerante a reflujo. Se calienta a B.M. y por la boca central se va agregando poco a poco 100 gr. de P_2S_5 molido y luego se tapa con un cerche. Se agita todo el aparato cada tanto.- El método es muy trabajoso y lento, pues hay que dejar enfriar el sistema sacando el aparato del B.M. para evitar que al agregar el polvo se levante una abun-

dante espuma con el consiguiente peligro de incendio. El rendimiento apenas mejora: 10 gr. ó 6,1%.-

4°) Para esta experiencia se adoptó un viejo aparato de agitación existente en el laboratorio de la cátedra de Química Orgánica de 1er. Curso. En un balón de 1 litro de dos bocas con refrigerante a reflujo se puso 147 gr. de acetamida y 115 gr. de P_2S_5 con benceno seco. Se calentó media hora a B.M. Como la masa resultante es poco fluida, el agitador se para frecuentemente lo cual es un inconveniente para la marcha de la operación. Sin embargo el rendimiento no aumentó en la medida de lo que se esperaba, probablemente debido a que la acetamida no estaba recién destilada y por lo tanto habría hidrolizado parte del P_2S_5 .

5°) En esta operación se tomaron 110 gr. de acetamida destilada y 90 gr. de P_2S_5 preparado en un momento (ver en notas: preparación de P_2S_5). Se siguió la misma técnica, aumentando el volumen de benceno seco, de modo de conseguir una mejor solubilización de la Tioacetamida. Además el residuo se extrajo en el mismo balón con benceno seco con agitación. Rendimiento - 8,5%.-

6°) Con la misma técnica se utilizaron 120 gr. de acetamida destilada y 100 gr. de P_2S_5 . Se aumentó nuevamente el volumen de benceno. Se observa que dejando las soluciones, bastante diluidas, hasta el día siguiente, se obtienen cristales grandes, muy puros, de color amarillo más claro que el obtenido comunmente, sobre todo los cristales provenientes de evaporaciones.-

Posteriormente se modificó fundamentalmente el método, basándose en dos hechos observados: la disminución del rendimiento con el aumento del tiempo de calefacción, y el cambio notable del color amarillo rojizo al rojo durante la evaporación o destilación de soluciones bencénicas de Tioacetamida.

Se adoptó el siguiente método, que fué utilizado hasta el final de las operaciones, y que comprueba fehacientemente el carácter exotérmico de la reacción.

En el balón de 1 litro de dos bocas se coloca la cantidad necesaria de P_2S_5 molido, generalmente se utilizan 100 gr. cada vez, se agrega alrededor de 500 ml. de benceno seco y se pone en marcha el agitador. Cuando toda la masa está en movimiento se agrega de una vez la cantidad correspondiente, unos 135 gr. de acetanida recién destilada y fundida a B.M. por la boca lateral. Se conecta el refrigerante a reflujo. Se observa que el benceno se va coloreando de amarillo y la masa inferior de rojo, aunque menos intenso que en los métodos anteriores. Poco a poco también se observa un reflujo del benceno. A los 20 minutos de agregada la acetanida disminuye el reflujo. En ese momento se suspende la operación y se separa por decantación la solución sobrenadante; luego se extrae el residuo - en el balón con 100-200 ml. de benceno a B.M. y con agitación. Con este método el rendimiento sube a 12-14 %.-

Todas las fracciones obtenidas fueron recristalizadas, primero separadamente y finalmente en conjunto. Los cristales se filtran por blöchner, se lavan con pequeñas porciones de benceno seco, y se secan en un desecador que contiene un pequeño bloque de parafina como absorbente de los vapores de benceno.

Para determinar el punto de fusión se usó además por reflexión de la llama de un mechero Teulé sobre tela de amianto. Finalmente se comparó con una muestra de Tioacetanida técnica B.D.H.

P.F. Tioacetanida	108°C
P.F. Tioacetanida B.D.H.	109°C
P.F. Mezcla	109°C

Se ensayó también la preparación a partir de acetonitrilo en solución alcohólica amoniacal y SH_2 pero sin resultados positivos.

Notas complementarias de la síntesis de la Tioacetamida.-

1°) Preparación del Pentasulfuro de Fósforo:

Se mezclan cantidades equimoleculares de azufre en polvo y fósforo rojo. Se coloca en una vasija metálica apropiada, como ser un crisol de hierro con tapa, o mejor aún el envase de lata de 1/4 de libra de fósforo rojo, de modo que cada vez se llene aproximadamente la mitad o los dos tercios de volumen. Se trabaja bajo campana, con buen tiraje. Se calienta con un alambre al rojo que se introduce en la masa. Se produce una llamarada y aparecen humos blancos abundantes de P_2O_5 .- Se tapa rápidamente y por el calor de la reacción la masa se va fundiendo. Conviene agitar el recipiente para homogeneizar el contenido. Cuando al destapar el recipiente no se enciende espontáneamente, puede darse por terminada la operación y se vuelca sobre una masa de azulejos, preferentemente, lo más rápidamente posible pues si no se solidifica y luego al tratar de fundirlos ocurren pérdidas importantes por combustión.

Si al sacar la tapa volviera a inflamarse, basta con taparlo para que se apague. A veces sucede que al volcar la masa, ésta está demasiado caliente o tiene un exceso de fósforo, y puede inflamarse; en este caso lo mejor es aislar el P_2S_5 del aire, con alguna chapa de hierro por ejemplo.-

La masa solidificada es bastante frágil y se fragmenta fácilmente. Se guarda rápidamente en frasco con tapón esmerilado y parafinado.-

2°) Preparación de la Acetamida:

Se mezclan volúmenes iguales de Acetato de Etilo y Anoníaco. Se agita y se deja en reposo un día, agitando nuevamente cada tanto. Luego se destila desechando las primeras porciones y recogiendo la fracción que pasa entre 195° y $220^\circ C$ con refrigerante de aire.-

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de soluciones.

1°) Solución de Tioacetamida:

Para las experiencias con cationes aislados se utilizó solución acuosa de Tioacetamida al 2% (Gr % ml.). Más adelante, para las experiencias finales, se utilizó solución al 4% para no aumentar demasiado el volumen de la solución final, de modo que coupe solamente la mitad solamente del tubo de centrifuga.

La conservación de estas soluciones es muy difícil, pues a los pocos días comienza a formarse un depósito pulverulento, compuesto principalmente de azufre, si bien continúa siendo activa, no observándose la formación de iones sulfuros. Para conocer en qué medio era más estable se prepararon soluciones de Tioacetamida al 4%, agregando a una porción 2 ml. % de solución acuosa concentrada de amoníaco, a otra porción 2 ml. % de ácido acético glacial, quedando una tercera porción neutra como testigo. La solución alcalinizada permaneció estable, completamente transparente, durante un período de 4 meses, durante el cual fué utilizada sin dificultades apreciables, hasta su agotamiento. Las otras dos soluciones presentan depósitos variables.

2°) Soluciones de cationes:

Para las experiencias previas se utilizaron soluciones de 10 mg. de cada catión por ml.- Las concentraciones efectivas de cada solución resultan de tal modo:

$(NO_3)_2Hg. \frac{1}{2} H_2O$:1,65 gr % ml	$-As_2O_3$:1,32
$SO_4Cu. 5H_2O$:3,923	$AsO_4HNa_2. 12H_2O$:5,37
$(CH_3COO)_2Pb. 3H_2O$:1,831	$K(SbO)C_4H_4O_6. \frac{1}{2} H_2O$:2,743
$(NO_3)_3Bi. 5H_2O$:2,33	$Cl_2Sn. 2H_2O$:1,9
$3SO_4Cd. 8H_2O$:2,281		

Para las experiencias siguientes se preparó una solución con todos los cationes de 2da. división y otra con todos los de 3ra. división, con una concentración de 5 mg. de cada catión por ml.

La solución de 2da. división contenía:

$(NO_3)_2 Hg. \frac{1}{2} H_2O$:0,825g/ml	As_2O_3	:0,66
$Cl_2Cu. 2H_2O$:1,3405	$AsO_4HNa_2. 12H_2O$:2,685
$(OH_3.CO.O)_2Pb. 3H_2O$:0,915	$K(SbO)C_4H_4O_6 \frac{1}{2} H_2O$:1,371
$(NO_3)_3Bi. 5H_2O$:1,165	$Cl_2Sn. 2H_2O$:0,95
$(OH_3.CO.O)_2Ca. 2H_2O$:1,185		

La solución de 3ra. división contiene:

$(NO_3)_3Al. 9H_2O$:6,95gr/ml	$Cl_2Mn. 4H_2O$:1,802
$Cl_2Fe. 4H_2O$:1,781	$Cl_2Ni. 6H_2O$:2,0245
$(NO_3)_3Cr. 9H_2O$:3,8475	$Cl_2Co. 5H_2O$:2,0185
$(OH_3COO)_2Zn. 2H_2O$:1,6785		

Experiencias preliminares

Segunda División.

El método general utilizado consiste en mezclar sucesivamente un ml. de la solución del catión en estudio, agregando en algunos casos 0,5 ml. de ClH 3 N y completando el volumen con agua destilada, de modo que con la solución de Tioacetamida que se agrega posteriormente, se agrega a un volumen final de 5 ml. en tubo de centrifuga. Se calienta a B.N. hirviendo o directamente a temperatura ambiente, según los casos, y se agrega la cantidad teórica calculada de solución de Tioacetamida. Luego se centrifuga.

En general, para asegurar un líquido completamente limpio se filtra, y en el filtrado se investiga la presencia del catión, para comprobar si la precipitación ha sido total. Frecuentemente la cantidad teórica es insuficiente para la precipi-

tación completa de un catión determinado, y se hace entonces una serie de experiencias simultáneas, variando en cada tubo la cantidad de Tioacetamida agregada. Se estudiaron de esta manera las siguientes variables: pH, temperatura, concentración de Tioacetamida y tiempo de calentamiento. En algunos casos se hace una hidrólisis previa en caliente de la Tioacetamida y luego se agrega la solución del catión en estudio.-

Cu⁺⁺ Las mejores condiciones para su precipitación son: temperatura B.M. hirviendo y cantidad de Tioacetamida 20% mayor que la teórica (teórica: 0,59 ml.; real: 0,7 ml). Se obtiene un precipitado cristalino, en agujas finas, de un blanco ligeramente verdoso, del complejo $Cu \cdot 4(CH_3-C \begin{matrix} // \\ \backslash \end{matrix} NH_2)$

Finalmente se agrega a la solución dos gotas de ClH concentrado, descomponiéndose el complejo y dando un precipitado negro de sulfuro de cobre.

TABLA I

Catión	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Investig en el Filtrado	Observación.
Cu ⁺⁺	-	frío	0,7	opales. anaran.	verde oscuro.		
"	-	B.M.	"	negro	negro		
"	0,3	frío	"	crist. blanco	crist. blanco		
"	"	B.M.	"	crist. blanco	verde oscuro	Cu+	1
"	-	frío	"	marrón rojiz.	marrón rojizo		2
"	-	B.M.	"	negro	negro	Cu-	1,2
"	-	frío	0,1	opales. anaran.	negro		3
"	-	B.M.	"	negro	negro		3
"	0,3	frío	"	opales. blanco	opales. blanco		3
"	"	B.M.	"	negro	negro	Cu-	1,3
"	"	"	0,7	crist. blanco	negro	Cu-	1,4

1: El filtrado se trata con ferrocianuro de potasio. (=marrón rojizo)

2: La solución se hace alcalina 0,2 N con NaOH 2N.-

3: Se utiliza en estos ensayos aislados solución de Cu de 1 mg./ml.

4: Al final se calienta unos minutos con dos gotas de ClH concentra

Pb⁺⁺: La cantidad de Tioacetamida necesaria (1 ml) es cinco veces mayor que la teórica, y asimismo la precipitación es muy lenta cuando el catión está solo en solución; si hay otros cationes de 2da. solución es mucha más rápida.

TABLA II

Catión	Acidez en CH Normal.	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Investig. en el Filtrado	Observaciones
Pb ⁺⁺	-	frío	0,2	negativo	escaso, negro		
"	-	B.M.	"	negro	negro	Pb+	5
"	0,3	frío	"	negativo	escaso, negro		
"	"	B.M.	"	negativo	escaso, negro		
"	-	frío	"	negro	negro		6
"	0,3	B.M.	0,22	negativo	escaso, negro		
"	"	"	0,7	negativo	escaso, negro		
"	0,6	"	0,22	negativo	negativo		
"	-	"	"	pardo	negro	Pb+	5
"	-	"	0,44	negro	negro	Pb+	5
"	0,3	"	"	negativo	escaso, negro		
"	"	"	0,66	negativo	escaso, negro		
"	0,6	"	0,44	negativo	negativo		
"	0,1	"	1	negativo	escaso, negro		
"	0,09	"	"	opales. negra	negro	Pb-	7
"	0,06	"	"	opales. negra	negro	Pb+ débil	7
"	0,6	"	"	negro	negro	Pb-	7,8,9
"	"	"	"	negro	negro	Pb-	7,9,10
Pb ⁺⁺ Zn ⁺⁺	0,14	"	2	negativo	negro	Pb-	7,9,11
Pb ⁺⁺	0,3	"	1	negativo	negro	Pb-	9
"	"	"	"	negativo	negro	Pb-	9,12
"	0,1	"	"	negativo	negro	Pb-	9,12
Pb ⁺⁺ Zn ⁺⁺	0,3	"	"	negro	negro	Pb-	8,13,14
Zn ⁺⁺	0,09	"	"	negativo	peq. opal. blan.		

5: El filtrado se trata con cromato de potasio más ácido acético (+amarillo)

6: La solución se hace alcalina 0,2N con NaOH2N.

7: El filtrado se trata con cromato de potasio y ácido acético.

///.

- 8: Hidrólisis previa de la Tioacetamida con ClH diluido.
 9: El filtrado se trata con IK (+= amarillo)
 10: Hidrólisis previa de la Tioacetamida con NO₃H diluido.
 11: Al centrifugarse forman dos capas: superior negra inferior blanca
 12: Se utilizó solución de (NO₃)₂Pb en lugar de (ac)₂ Pb.
 13: El filtrado se evapora con SO₄H₂ concentrado y luego se diluye.
 14: El precipitado de sulfuro se redissuelve y se investiga Zn. In-
 gativo con ferrocianuro de potasio.

Cd⁺⁺ Las condiciones son semejantes a las del Pb⁺⁺, es decir, gran exceso de Tioacetamida. El color del precipitado varía del amarillo al anaranjado o amaranjado rojizo, según la temperatura y tiempo de calentamiento.

TABLA III

Catión	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Investig. en el Filtrado	Observaciones
Cd ⁺⁺	-	frío	0,4	negativo	negativo		
"	-	B.M.	"	negativo	amarillo		
"	0,3	frío	"	negativo	negativo		
"	"	B.M.	"	negativo	anaranjado		
"	"	"	0,36	negativo	amaran.roj.	Cd+	15
"	0,6	"	0,6	negativo	amar.rojizo	Cd+	16
"	0,3	"	1	amarillo	amarillo	Cd+	16,17
"	"	"	"	negativo	anaranjado	Cd+	16
"	"	"	1,33	negativo	anaranjado	Cd+	16
"	"	"	1,66	negativo	anaranjado	Cd-	16
"	"	"	2	amarillo	amarillo	Cd-	16,17

- 15: El filtrado se trata con NaOH 2N.
 16: El filtrado se trata con SH₂, que desde este momento será el reactivo utilizado para investigar la presencia de cationes de 2da. división en los filtrados.
 17: Hidrólisis previa de la Tioacetamida con ClH diluido.-

Hg⁺⁺ El precipitado de este catión presenta toda una gama de colores, que va variando con el tiempo de calentamiento, hasta llegar finalmente al negro. El complejo formado por la Tioacetamida con el Hg⁺⁺ es poco estable con el calor de modo que se va destruyendo con el tiempo. La cantidad de Tioacetamida es practicamente la teórica.

TABLA IV

Catión	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Filtrado tratado con SH ₂	Observaciones
Hg ⁺⁺	-	frío	0,23	opales.amar.	negro		
"	-	B.M.	"	negro	negro		
"	0,3	frío	"	negativo	cris.t.blanco		
"	"	B.M.	"	lechoso	grisáceo		18
"	-	frío	"	negativo	cris.t.blanco		19
"	-	B.M.	"	lechoso	grisac.amar.		19
"	0,3	"	0,3	pardusco	negro	Hg ⁺	20
"	"	"	0,25	blanc.amar.	gris amar.	Hg ⁻	21
"	0,6	"	"	blanco amar.	gris.amar.	Hg ⁻	21
"	-	frío	"	verde oliva	negro verdoso	Hg ⁻	22

18: Si se sigue calentando el precipitado toma color amarillo.

19: En medio de cloruro de amonio 0,3 N.

20: Hidrólisis previa de la Tioacetamida con ClH diluido.

21: Si se sigue calentando el precipitado toma color negro.

22: En medio NaOH 0,2 N. El precipitado amarillo de OHg con la Tioacetamida da color verde oliva.

B⁺⁺: Es necesario una cantidad tres veces mayor de Tioacetamida que la calculada teóricamente, siendo además la precipitación muy rápida.-

TABLA V

Catión	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Filtrado tratado con SH ₂	Observaciones
Bi ⁺⁺⁺	-	frío	0,2	negativo	parde rojizo		
"	-	B.M.	"	pardo rojizo	negro		
"	0,3	frío	"	negativo	blanco y marrón mezclado		
"	"	B.M.	"	negro	negro	Bi+	
"	"	"	0,4	marr. negruz.	negro	Bi+	
"	"	"	0,6	marr. negruz.	negro	Bi-	
"	"	"	"	marr. rojizo	negro	Bi-	23
"	"	"	0,5	pardo rojizo	negro	Bi+ poco	

23: Hidrólisis previa de la Tioacetamida con ClH diluido.

Asi⁺⁺⁺ La precipitación es muy lenta.- Al cabo de unos minutos aparece una opalescencia blanca, luego un precipitado blanco - que al final se transforma en un amarillo vivo.- La cantidad de Tioacetamida es de unas 2,5 veces la teórica.-

Asi^{V+} La precipitación es mucho más rápida que el anterior, en medio 6N en ClH, y la cantidad de Tioacetamida es 2,7 - veces mayor que la calculada teóricamente.-

///.

TABLA VI

Catión	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Filtrado tratado con SH ₂	Observaciones
As ⁺⁺⁺	-	frío	0,5	negativo	op. blanco. deb.		
"	-	B.M.	"	negativo	opal. blanca		
"	0,3	frío	"	negativo	opal. blan. deb.	As+	
"	"	B.M.	"	negativo	amarillo	As+	24
"	"	"	1	negativo	amarillo	As+	24
"	"	"	1,1	negativo	amarillo	As+	24
"	"	"	1,2	negativo	amarillo	As-	24
As ^{v+}	6	B.M.	1	blanco	anaranjado	As+	
"	"	"	1,4	blanco	anaranjado	As+	
"	"	"	1,8	blanco	amarillo	As+	
"	-	"	2	negativo	negativo		
"	0,3	"	"	negativo	opal. blanca	As+	
"	6	"	"	blanco	amarillo	As+	
"	"	"	2,2	blanco	amarillo	As+	
"	"	"	2,4	blanco	amarillo	As+	
"	"	"	2,6	blanco	amarillo	As+	
"	"	"	2,8	blanco	amarillo	As-	
"	"	"	2,7	blanco	amarillo	As-	

24: Primero aparece una opalescencia blanca luego el precipitado blanco y finalmente el precipitado amarillo.-

Sb⁺⁺⁺ y Sb^{v+}: Las condiciones son similares para ambos, aunque el Sb^{v+} precipita con mayor rapidez. La cantidad de Tioacetamida es un poco mayor que la teórica.

///.

Catión	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Filtrado tratado con SH ₂	Observaciones
Sb ⁺⁺⁺	-	frío	0,5	negativo	negativo		
"	-	B.M.	"	negativo	peq.turb.amar.		
"	0,3	frío	"	negativo	peq.turb.amar.		
"	"	B.M.	"	turb.amar.	rojo	Sb+	
"	"	"	0,6	turb.amar.	rojo	Sb-	
Sb ^{V+}	-	frío	2	turb.amar.	turb.amaril.		
"	-	B.M.	"	turb.amar.	amar.rojizo		
"	0,3	frío	"	turb.amar.	amarillo		
"	"	B.M.	"	turb.amar.	amar.rojizo	Sb+	
"	"	"	2,5	turb.amar.	amar.rojizo	Sb-	

Sn⁺⁺ y Sn⁺⁺⁺: La precipitación es más bien lenta, la cantidad necesaria es unas cinco veces la teórica, ambos precipitados son igualmente solubles en KOH 6 N.

TABLA VIII

Catión	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Filtrado tratado con SH ₂	Observaciones
Sn ⁺⁺	-	frío	0,3	negativo	negativo		
"	-	B.M.	"	negativo	op.amar.pard.		25
"	0,3	frío	"	negativo	negativo		
"	"	B.M.	"	negativo	op.amar.pard.	Sn+	25
"	"	"	0,5	negativo	op.amar.pard.	Sn+	25
"	"	"	0,7	negativo	op.amar.pard.	Sn+	25
"	"	"	1	negativo	pardo negruz.	Sn+	
"	"	"	1,2	negativo	pardo	Sn+	
"	"	"	1,5	negativo	pardo negruz.	Sn-	
Sn ⁺⁺⁺	-	frío	2	op.amar.	op.amarilla		26
"	-	B.M.	"	op.amar.	amar.pardo		26
"	0,3	frío	"	op.amar.	op.amarilla		26
"	"	B.M.	"	op.amar.	amar.pardo	Sn-	26

25: Finalmente aparece un pequeño precipitado parduzco.

26: El Sn⁺⁺ se oxida a Sn⁺⁺⁺ con ClO₃H+ClH.

Tercera División

Se ha hecho un estudio de los cationes de tercera división con respecto a su comportamiento con la Tioacetamida y en los medios ácido, neutro y alcalino. En los medios ácidos y neutro no reacciona ningún catión, salvo el Fe^{++} que da una intensa opalescencia amarilla lechosa, lo que es probable que sea una oxidación del SH_2 producido por la hidrólisis de la Tioacetamida a azufre elemental. En cambio, en medio municipal todos los cationes reaccionan, dando precipitados diversos.

Los precipitados de Fe^{++} y Fe^{+++} son negros y aparentemente son sulfuros.

Los de Al^{+++} y Cr^{+++} son blancos y verdes respectivamente, y son hidróxidos.

El precipitado de Mn^{++} es blanco, semejante al que se obtiene con Mn^{++} y amoníaco, pero en cambio sedimenta rápidamente y no cambia de color dentro del tubo de ensayo al agitar. Aquí la Tioacetamida actúa como reductor al impedir la oxidación del hidróxido (se comprueba porque al agregar H_2O_2 inmediatamente pasa a color negro).

El de Zn^{++} es blanco, semejante al de SZn .

El precipitado de Ni^{++} es verde pero por calentamiento pasa a negro.

El de Co^{++} es verde.-

En otra serie de experiencias se estudiaron los siguientes cationes: Ag^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , y Mg^{++} .- Solución de Ag^+ da precipitado negro en los medios ácidos neutro y alcalino. Los otros cationes no reaccionan en los medios ácido y neutro, pero en medio alcalino Ca^{++} y Mg^{++} dan opalescencia (posiblemente debido a rastros de CO_3^{--}).-

///.

TABLA IX

Catión	Medio Acido con ClH	Medio Neutro	Medio Alcalino con NH ₄ OH
Ag ⁺	Precipitado negro	Precip. negro	Precipitado negro
Fe ⁺⁺	Opalesc. amarilla	Opales. amaril.	Precipitado negro
Fe ⁺	negativo	negativo	Precipitado negro
Al ⁺⁺	negativo	negativo	" gelatinoso blanco
Cr ⁺⁺	negativo	negativo	" gelatinoso verde
Mn ⁺	negativo	negativo	" blanco amarillento
Zn ⁺⁺	negativo	negativo	" blanco
Ni ⁺⁺	negativo	negativo	" gel. verde negro
Ce ⁺⁺	negativo	negativo	" gelatinoso verde
Ca ⁺⁺	negativo	negativo	opal. blanco susie
Sr ⁺⁺	negativo	negativo	negativo
Ba ⁺	negativo	negativo	negativo
Mg ⁺⁺	negativo	negativo	opalescencia 27

27: Previo agregado de cloruro de amonio.

Experiencias con grupos de cationes

Siguiendo el método general(ver pág. 26) se han hecho ensayos con soluciones de 2da. y 3ra. división, ya sean puras o mezcladas, variando las condiciones, pero procurando también acercarnos a las de la marcha sistemática común. Se hacen varios ensayos para determinar la precipitación total de los cationes de 2da. división al tratar cada solución con cantidades variables de Tioacetamida.-

Luego se estudió en una muestra de 2da. y 3ra. división con 5 mg. de cada catión por ml., al precipitar 2da. división - con Tioacetamida en medio ClH 0,3 N, si este precipitado arrastraba cantidades apreciables de cationes de 2da. división.- En estos ensayos, el precipitado de 2da. división con Tioacetamida se redisuelve, se trata en medio ClH 0,3 N con SH₂, se filtran

los sulfuros, y se investiga en el filtrado 3ra. división, en medio amoniacal con SH_2 .— Como el volumen de precipitado de 3ra. división obtenido con SH_2 es muy pequeño, se trató de determinar aproximadamente la cantidad arrastrada.—

Para ésto, se trató una solución de 3ra. división pura, con 0,5 mg./ml. de cada catión con SH_2 en medio amoniacal y este precipitado se compara volumétricamente con el obtenido anteriormente por arrastre, y estimamos, dada la muy escasa cantidad de precipitado obtenido, que sólo aproximadamente una cantidad inferior al 1% de la cantidad original de los cationes de 3ra. división es retenida por el precipitado de 2da. división en medio 0,3 N de ClH con Tioacetamida.—

Una solución que contiene cationes de 3ra. división solamente, tratada en medio neutro o ácido 0,3 N en frío o caliente con Tioacetamida no da ningún precipitado, solamente una pequeña opalescencia. En cambio en medio alcalino precipita en caliente inmediata y completamente.—

Otros ensayos con la relación de 2da. a 3ra. división de 100 á 1 respectivamente, han llegado a la conclusión que en estas condiciones extremadamente desfavorables, la Tioacetamida permite separar la 2da. división y reconocer todos los cationes de 3ra. división en el filtrado, siempre que se parta de suficiente cantidad de muestra (el ensayo final se hizo con una solución que tenía 25 mg. de cada catión de 2da. y 0,25 mg. de cada catión de 3ra. división).—

En algunas oportunidades se trató de simplificar la preparación de la solución a ensayar, determinando el pH de la misma y diluyendo con agua destilada para llevar a 0,3 N de ácidos, utilizando violeta de metilo como indicador; pero se abandonó el intento, puesto que la coloración propia de la solución, sobretudo cuando contiene cationes de 3ra. división, impide una apreciación suficientemente exacta del pH, de modo que se adoptó finalmente el método general de neutralización

con amoníaco y luego ClH 3 N.

En otra experiencia se mezcló una solución con todos los cationes de 3ra. división con soluciones de Ca, Sr, Ba y Mg, se agregó cloruro de amonio y amoníaco y se precipitó con Tioacetamida en caliente.- En el filtrado se investigó y determinó sin dificultad la presencia de los cationes Ca, Sr, Ba y Mg, siguiendo el método de Curtman.

Finalmente se han resuelto algunas muestras problemas utilizando la Tioacetamida tanto para separar segunda - división de tercera como para precipitar tercera división, investigando cada división por los métodos de Curtman y Dobbins respectivamente.-

TABLA X

División	Acidos en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 2% ml.	Precipitado		Filtrado tratado con SH ₂	Observaciones
				Inicial	Final		
2da.	-	BM.	2	pardusco	negro	amar.	
"	0,3	"	"	críst.blanco	negro	amar.	28,29
"	"	"	3	críst.blanco	negro	amaril.	28,29
2a.+3a.	"	"	"	críst.bl.verd.	negro		28,29 30
"	"	"	"	críst.bl.verd.	negro		28,29 31
"	"	"	"	críst.bl.verd.	negro		28,29 32
2da.	"	"	3,7	críst.blanco	negro	amaril. negruz.	28,29
2a.+3a.	"	"	4	críst.bl.verd.	negro		28,29 30,33
3ra.	"	"	3	opal.verd.oba.	op.ver.oba.		
2a.+3a.	"	"	4,5	críst.blanco	negro	2a.-	28,29 30,33
2da.	"	"	1	críst.blanco	negro	amaran.	34,35
"	"	"	1,5	críst.blanco	marrón	amaran.	34,35

28: La solución se neutraliza con amoníaco y se lleva a 0,3 N con ClH 3 N.-

29: La coloración varía gradualmente: blanco, pardo, marrón rojizo y negro.-

- 30: La solución tiene 5mg o/cación de 2da. divis. con 0,5mg o/cat. de 3a.
 31: La solución tiene 5mg. o/cación de 2da. divis. con 0,1mg o/cat. de 3a.
 32: La solución tiene 5mg. o/cación de 2da. divis. con 1,5mg. o/cat. de 3a.
 33: El precipitado de 2da. divis. se redisuelve y se investiga 3a. div., se encuentran vestigios.
 34: Se determina el pH con violeta de metilo y se diluye hasta 0,3 N.
 35: Se utiliza solución de Tioacetamida al 4%.-

TABLA X Continuación

División	Acidez en ClH Normal	Temp.	Tioacetamida 4% ml.	Precipitado Inicial	Precipitado Final	Filtrado tratado con SH ₂	Observaciones
2da.	0,3	B.M.	2	cris. blanco	marrón	2a.-	36
2a.+3a.	"	"	"	blan. verdoso	negro		37,38
3ra.	-	"	-	-	-		39
3ra	-	"	2	marr.rojizo	negro		40
2a.+3ra.	0,3	"	"	amaril.amar.	marrón	amarillo	37,41
3ra.	-	"	"	negativo	+NH ₄ OH: - Negro	3a.-	42
2a.+3ra.	0,3	"	20	cris. bl.verd.	marrón	2a.-	37,43

- 36: Se determina el pH con violeta de metilo y se diluye hasta 0,3 N.
 37: La solución se neutraliza con amoníaco y se lleva a 0,3 N con ClH 3N
 38: 2,5 mg. de cada cación de 2da. y 3ra. div. El precipitado se redisuelve, se precipita 2da. div. con SH₂ y en el filtrado se investiga 3ra. div. con SH₂ (se encuentran vestigios).-
 39: Solución de 0,25 mg. de cada cación de 3ra. div. con SH₂ en medio amoniacal. El volumen de este precipitado se compara con (38).
 40: Solución de 3ra. div. con Tioacetamida en medio amoniacal.
 41: 2,5 Mg. de cada cación de 2da. div. y 0,025mg. de cada cación de 3ra. divis. (100:1) en el precipitado se investiga 3ra. div. como en (38).
 42: En medio neutro no hay precipitado al agregar 12 gotas de amoníaco se produce un precipitado negro.
 43: Se comienza en macroescala: 25 mg. de cada cación de 2a. div. y 0,25mg de cada cación de 3ra. div. En el filtrado se investiga 3ra. div. y se identifican los mismos cationes originales, siguiendo la marcha de Curtman.-

LA TIOACETAMIDA COMO REACTIVO MICROQUIMICO PARA
VARIOS CATIONES -

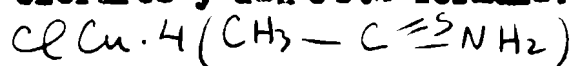
La Tioacetamida forma complejos microcristalinos con varios cationes: Cu^{++} , Hg^{++} , Pt^{++} y Pd^{++} .

Se han utilizado dos métodos para preparar algunos de estos complejos cristalizados: 1º) Se coloca una gota del catión en estudio sobre un portaobjetos; a cierta distancia lom. por ejemplo, se coloca una gota de una solución neutra de Tioacetamida y finalmente se unen las dos gotas por medio de una varilla fina de vidrio. La cristalización es muy rápida con Cu^{++} y Pd^{++} , lenta con Hg^{++} . Con este método se obtienen cristales grandes, pero en cambio se observan en mucha mayor cantidad, en varios planos y superpuestos entre sí, lo que dificulta su observación y para sacar fotomicrografías.

El otro método consiste en colocar una gota de la solución del catión, muy pequeña, o si es grande bien extendida en el portaobjeto, de modo que al colocar un cubreobjeto apoyado en un lado por una fibra de vidrio, la gota ocupe de un tercio o un medio de la pequeña cámara que queda entre el porta y el cubre. Luego se coloca una gota de la solución de Tioacetamida al lado de la parte vacía de la cámara, y entonces por capilaridad el reactivo penetra y se pone en contacto con la solución en estudio. En estas condiciones la difusión del reactivo es muy lenta, los cristales se forman más distribuidos, aunque, más pequeños que en el otro método, y en general en su sólo plano.-

Se debe mantener un cierto orden en la reacción.- La Tioacetamida debe ser el último reactivo que se agregue. En caso contrario, por ejemplo si se trata de una solución de SO_4Cu y se agrega directamente la Tioacetamida sin que hubiera iones Cl^- o Br^- en solución, primero se forma un precipitado pardusco, y si luego se agrega el Cl^- , el complejo cristaliza casi instantáneamente, en forma muy compacta y en cristales pequeños.-

Cu⁺⁺. Kurnakow (14), Ishikawa(15) y Bernthsen(16) estudian el complejo con cloruros y dan esta fórmula:



No aclaran que tipo de unión se forman, aunque es probable que la Tioacetamida, en virtud de su grupo amida reemplace al NH_3 en los complejos cuproamonio.

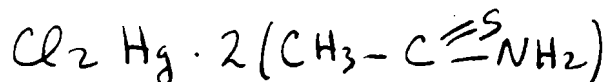
Buscando una posible diferenciación entre Cl^- y Br^- se probó también la reacción del Cu^{++} con Tioacetamida en presencia de BrK en lugar de ClK . También se produce reacción, dando unos cristales con algunas características diferentes, pero que no son suficientes como para que en una mezcla de Cl^- y Br^- se identifiquen ambos sin dificultad, y además de esto predomina el Cl^- .

En cuanto a I^- no se pudo utilizar puesto que reacciona con Cu^{++} dando ICu y I_2 .

Los cristales que se forman en un medio con aniones Cl^- son agujas incoleras, largas y delgadas, mezclado con otros cristales en forma de espiga que salen de un tallo común.

En medio Br^- , además de las agujas largas y otras medio parecidas a las espigas, se forman agujas agrupadas en forma de estrellas.-

Hg⁺⁺: Los autores antes citados (14,15,16) estudian también la combinación:

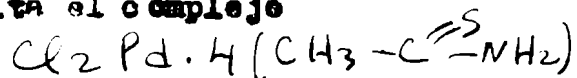


Los cristales se forman mucho más lentamente que los de Cu , son agujas más largas y más gruesas, también terminadas en punta fina.

Siguiendo el mismo propósito anterior, se intentó la reacción con Br^- y se obtuvieron buenos resultados. Los cristales obtenidos con agregado de BrK a la solución de nitrato de mercurio son más cortos y más gruesos, levemente curvados, con el lado convexo de borde escalonado, terminados, no en punta fina, sino con un borde perpendicular al eje del cristal.

Al utilizar una solución con mezcla de Cl^- y Br^- , cristaliza cada complejo por separado, en forma perfecta y sin interferencias, conservando cada uno sus formas peculiares. Estimamos que esta reacción puede dar origen a un estudio sobre la identificación de cloruros y bromuros en una misma solución.-

Pd : Kurnakow (14) cita el complejo



Al hacer la reacción se utilizó primero una solución de Cl_2Pd de 10 mg/ml, que dan una masa de cristales amarillos anaranjados, en forma de T con agujas casi perpendiculares a lo largo de la T. Como evidentemente esto se debía a una concentración muy grande de ion Pd^{++} se diluyó al tercio, y entonces cristalizan mejor, más aislados y mejor formados, siguiendo la misma estructura, pero con las agujas pequeñas oblicuas a los lados. Al mismo tiempo la solución y los cristales quedan prácticamente incoloros.

Cationes mezclados: Se han hecho reacciones mezclando SO_4Cu y $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ con ClK ó BrK , y luego Tioacetamida, pero los resultados no son muy satisfactorios. El Cu^{++} se identifica más fácilmente por las formas espigadas en el caso con Cl^- , pero el Hg^{++} no se caracteriza fácilmente salvo el hecho que aparentemente influyera precisamente en la ramificación y turbatura de las formas espigadas con Cl^- , pues con solución de Cu^{++} solamente, estas formas son más sencillas y con menos curvaturas.-

Al mezclar SO_4Cu y Cl_2Pd con Tioacetamida cristaliza primero el Pd^{++} pero en cristales muchos más pequeños y menos características que en solución de Pd^{++} solamente. El Cu^{++} cristaliza más lentamente pero se identifica fácilmente.-

Con solución de los tres cationes mencionados mezclados no se obtienen buenos resultados predominando el Cu^{++}

Aparentemente cuando hay varios de estos cationes en solución hay una influencia recíproca entre ellos, impidiendo parcial o totalmente una cristalización adecuada. Además, en la mayoría de los casos predomina una cristalización abundante del complejo con Cu^{++}

En cambio se han hecho reacciones en presencia de los otros cationes de 2da. división y también de 3ra. no encontrándose interferencias, salvo alguna pequeña precipitación de algún sulfuro, que en las condiciones de la experiencia, al frío y el medio neutro o ácido no molestan mayormente, salvo raras excepciones.

CONCLUSIONES

1°) En este trabajo se ha preparado Tioacetamida, estudiando y modificando los métodos mencionados en la bibliografía. Se detalla el método utilizado con mejores resultados.

2°) Se estudió la conservación del reactivo y se encontró que es estable en un medio amoniacal.

3°) Se han estudiado las reacciones de todas las cationes comunes, especialmente de 2da. y 3ra. división, con la Tioacetamida en diversos medios y condiciones.

4°) En la marcha sistemática se ha reemplazado el SH_2 por soluciones de Tioacetamida con buenos resultados en la separación de 2da. y 3ra. división y en la precipitación de 3ra. división.

5°) El empleo de la Tioacetamida presenta las siguientes ventajas comparadas con el SH_2 .

a) Sensillez de la operación: Basta agregar algunos mililitros de una solución acuosa de Tioacetamida en la solución problema caliente, después de ajustar el pH, en lugar de tener que preparar un aparato más o menos sensible, o un kipp, para producir el SH_2 .

b) Poco olor: La Tioacetamida tanto sólida como en solución tiene olor que no es muy desagradable, y siempre más tolerable que el SH_2 . La tensión de vapor de la Tioacetamida en solución acuosa es pequeña y esto ya por sí elimina el problema de su débil olor. Evidentemente al hidrolizarse la Tioacetamida se produce SH_2 , pero la cantidad que escapa a la atmósfera es muy pequeña, puesto que se encuentra en un medio que contiene cationes que reaccionan rápidamente con el gas en estado nascente.

c) No toxicidad: Siendo tan pequeña la cantidad de SH_2 que puede pasar a la atmósfera el problema de la toxicidad de este gas desaparece.

6°) Finalmente se ha hecho un estudio microquímico de las reacciones de la Tiacetamida con varias cationes. Se describen reacciones con Cu^{+} , Hg^{+} y Pb^{+} . Se propone una reacción microquímica para determinar y diferenciar simultáneamente cloruros y bromuros en una misma solución, utilizando Hg^{+} y Tiacetamida.

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra Química Analítica Cualitativa, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires.-

Arnoldo Lupini

Leopoldo

BIBLIOGRAFIA

- 1- H.H.Barber y H.Grzeskowiak,Anal.Chem.31,192 (1949)
- 2- H.Flascha y H.Jakobljevich,Anal.Chim.Acta.4,247 (1950)
- 3- Ibid 4,351 (1950)
- 4- Ibid 4,356 (1950)
- 5- Ibid 4,492 (1950)
- 6- Ibid 4,496 (1950)
- 7- Ibid 4,602 (1950)
- 8- Ibid 4,606 (1950)
- 9- Ibid 5, 60 (1951)
- 10- Ibid 5,152 (1951)
- 11- H.Flascha. S.Anal.Chem. 135,108(1951)
- 12- H.W.Wawilow.Chem.Zent.II-1093(1936)
- 13- F.Kelcher.Organic Analytical Reagents-Tomo IV-155(1945)
- 14- Kuznecow-Ber.27.Ref.46 (1894)
- 15- S.Ishikawa-Chem.Zent.I-1766(1926)
- 16- A.Bernthsen,Ber.10,36 (1877).
- 17- Schiff y Terugi. Ber.27,5457-(1894)- L.Anal.Chem.24,456-
En el libro de Química Cualitativa de Fresenius
734 (1922).
- 18- G.Vortman. Marcha general.Viena (1908).-Fresenius 735 (1922).
- 19- G.Vortman. Monatsch.f.Chem.416 (1886) Fresenius 737 (1922)
- 20- Ehler y Knüvengel. Ber 25,2055(1902) Fresenius 739 (1922)
- 21- G.Alnkvist.S.Anorg.Chem.103, 221(1918) Fresenius 742 (1922)
- 22- L.A.Murre.J.Chem.Ed.11,242 (1934)
- 23- E.M.Gerstensang.J.Chem.Ed.11,369 (1934)
- 24- J.Corneg.J.Chem.Ed.15,427 (1938)
- 25- J.T.Dobbins,E.C.Markham y H.L.Edwards.J.Chem.Ed.16,94 (1939)
- 26- G.J.Brockman.J.Chem.Ed.16,133 (1939)

- 27- J.T.Dobbin y E.S.Gibborth.J.Chem.Ed.22,119 (1945)
28- T.C.Horndon.J.Chem.Ed.22,183 (1945)
29- S.Godwin.J.Chem.Ed.19,327 (1942)
30- A.J.Mee.Elementary Qualitative Analysis.Ed.Ed.Londres(1945)
31- A.Manquat.Terapéutica-I-540-Barcelona (1926)
32- R.Douris.Toxicologie moderne, 151-Paris (1936)
33- H.Kohn-Abrust,Précis de Toxicologie.59,Paris(1948)
34- Grau y colaboradores Ind.y Quím. 14,275 (1932)
35- L.Lehman, J.Chem.Ed.10,50 (1933)
36- A.W.Hoffmann.Ber.11,347 (1878)
37- E.V.Lippi- 1°-II-1242- Es.As. (1942)
38- L.Henry. Ber.2,245 y 624 (1868)
-

INDICE

Palabras previas	Pág.	1
Introducción	"	2
La eliminación del SH_2 como reactivo en la marcha sistémica	"	4
La toxicidad del SH_2 .	"	15
Estudios en la precipitación de Zn . división con SH_2 .	"	17
Síntesis de la Tioacetamida.	"	20
Parte experimental.	"	25
La Tioacetamida como reactivo micro- químico para varias cationes.	"	39
Conclusiones.	"	42
Bibliografía.	"	44
