

Tesis de Posgrado

Identificación de barbitúricos por reacciones microcristalinas

Castelo, Susana

1955

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:

Castelo, Susana. (1955). Identificación de barbitúricos por reacciones microcristalinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0865_Castelo.pdf

Cita tipo Chicago:

Castelo, Susana. "Identificación de barbitúricos por reacciones microcristalinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0865_Castelo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

IDENTIFICACION DE BARBITURICOS POR REACCIONES MICROCRISTALINAS

Resumen de tesis para optar al título de Dra. en Química

El objeto de este trabajo es el estudio del comportamiento de cuatro barbitúricos: embutal, dial, luminal y veronal frente a un conjunto de reactivos, para establecer si es posible su identificación en base a las reacciones microcristalinas a que dan origen; y cuales son las mejores condiciones para lograrlo.

Se ha elegido este tipo de reacciones, entre todas las existentes, por ser las de mayor especificidad y sensibilidad.

El trabajo consta de tres partes principales.

I) INTRODUCCION

II) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Del estudio de los trabajos realizados, de los cuales se presenta un resumen, se han deducido las ventajas e inconvenientes de cada uno de los reactivos utilizados. En base a ellos y a factores de orden práctico, se han elegido los que se consideran más adecuados, empleando algunos generales y otros específicos.

III) PARTE EXPERIMENTAL

- | | |
|------------------------|--|
| | 1) Preparación de las soluciones de barbitúricos |
| A) Operaciones previas | 2) Preparación de las soluciones de reactivos. |
| | 3) Técnicas empleadas |

Rec de Tesis: 865

B) Estudio de la acción de
los reactivos frente a

- 1) Embutal
- 2) Dial
- 3) Luminal
- 4) Veronal

A)

1) y 2) Se detalla la preparación de todas las soluciones. Se hace referencia al problema de la conservación de los barbitúricos; y teniendo en cuenta la labilidad de sus derivados en medio alcalino, se establece cuales son más convenientes para el uso.

3) Se emplean las siguientes técnicas: Técnica sin cobre

Técnica con cobre

Técnica de Denigés

B) Se hace un estudio minucioso de las formas cristalinas que se originan cuando una gota de solución de barbitúrico se pone en contacto con una gota de solución de reactivo, haciéndose la observación microscópica con o sin cobre. Se anotan las variaciones que experimentan los cristales al variar las condiciones: concentración del hipnótico, concentración del reactivo, técnica, medio, temperatura; y hasta ^{que} concentración aproximada es posible la caracterización. Se hace referencia a la cristalización por hidrólisis espontánea de las soluciones de barbitúricos en los casos en que interesa.

Para caracterizar al EMBUTAL se emplean:

- a) SO_4H_2
- b) $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$
- c) $\text{CH}_3\text{-COOH}$
- d) I. N/1 $\nearrow$ en presencia de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$
 $\searrow$ sin $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

Sobre solución al 1 % los resultados son éstos:

Los tres primeros reactivos dejan en libertad al ácido 5 (etil 5(1-metil butil barbitúrico), que cristaliza según dos tipos de formas, grandes, características y muy numerosas. Aparecen también pequeñas "esferas" incoloras y brillantes, no específicas.

- a) El SO_4H_2 al 10% se utiliza de acuerdo a la técnica de Denigés y su modificación.
- b) El $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ se usa en solución al 5% y saturada.
- c) El (CH_3COOH) se usa en solución al 6½ y al 12%. Es menos sensible en igual medio.
- d) La solución N/1 de iodo, en presencia de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sólido (que se disuelve por agitación con varilla), origina un precipitado abundantísimo e inmediato, formado por 7 tipos cristalinos de color marrón rojizo. Corresponden al compuesto iodado.

Con exceso de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ se aumenta la sensibilidad del reactivo.

Empleando I N/1 sin $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, en iguales condiciones, el precipitado es inmediato, abundante, pero está constituido por tres tipos cristalinos igualmente coloreados.

2) El DIAL es tratado con:

- a) SO_4H_2
- b) $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$
- c) $\text{CH}_3\text{-COOH}$
- d) NO_3Ag amoniacal
- e) SO_4Cu en etilendiamina
- f) I N/1 ↗ en presencia de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$
↘ sin $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

Sobre solución alcalina al 1% los resultados son los siguientes:

Los 3 primeros reactivos precipitan al ácido dialil-barbitúrico bajo 2 tipos de formas cristalinas características, grandes, abundantes y de inmediata aparición. Se observan también las pequeñas esferas.

- a) El SO_4H_2 se usa al 10 % (técnica de Denigés)
- b) El $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ se emplea en solución saturada, al 5% y al estado sólido.
- c) Se emplea $\text{CH}_3\text{-COOH}$ al 6%. La precipitación es menos abundante y más lenta. Es menos sensible.
- d) El NO_3Ag amoniacal al 5% forma el derivado argéntico, que precipita inmediatamente bajo formas cristalinas "aciculares" abundantísimas y bien típicas.
- e) Con el SO_4Cu en etilendiamina preparado en distintas formas no se consigue precipitación.
- f) El I N/1 en presencia de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ en solución saturada o al 5%, forma un compuesto iodado cristalino, constituido por 1 tipo de formas de color marrón, de rápida aparición y muy abundantes. Empleando $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sólido varía el aspecto del precipitado. En ausencia del $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ no hay precipitación.

3) El LUMINAL es tratado con:

- a) SO_4H_2
- b) $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$
- c) $\text{CH}_3\text{-COOH}$
- d) $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}$ amoniacal
- e) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{Pb}_2\text{NO}_3$
- f) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{Pb}_3 (\text{AcO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,2 \text{ AcOH}$
- g) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{NH}_4 \cdot \text{Pb} \cdot \text{AcOH}$
- h) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{Pb}_2 \cdot \text{NO}_3$ al 5% + 0,2 % AcOH + 0,2% $\text{AcO}(\text{NH}_4)_2$
- i) $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$

Al actuar sobre solución alcalina de luminal al 0,5%, el SO_4H_2 , el $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ y el $\text{CH}_3\text{-COOH}$ liberan el ácido fenil-etil barbitúrico de su sal sódica. El luminal cristaliza dando 2 grupos de cristales típicos, grandes y numerosos, que aparecen rápidamente. Se observan, como antes, las "granulaciones esferoides".

- a) El SO_4H_2 se utiliza según la técnica de Denigés.
- b) El $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ se emplea sólido, en solución saturada y a distintas diluciones. Más efectivo que el a).
- c) El CH_3COOH en solución al 6% es tan eficaz como el b). Se ensaya también a mayor y menor concentración.
- d) El $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}$ amoniacal se emplea en solución al 5% sobre luminal en polvo. Provoca la precipitación inmediata de formas rectangulares muy abundantes.

e) f) g) h) i) Con los ferricianuros complejos y con el y ~~con el~~ $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, empleados en distintas concentraciones se obtienen resultados negativos.

4) Para identificar al VERONAL se ensayan

- a) SO_4H_2
- b) $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$
- c) $\text{CH}_3\text{-COOH}$
- d) NO_3Ag amoniacal
- e) SO_4Cu amoniacal
- f) $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_2\cdot\text{NO}_3$
- g) $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\cdot\text{Pb}_3\cdot(\text{AcO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,2 \text{ AcOH}$
- h) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{NH}_4, \text{Pb. AcOH}$
- i) $(\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Pb}_2\cdot\text{NO}_3$ al 5% + 0,2% $\text{AcOH} + 0,2\%$
 $\text{AcO}(\text{NH}_4)$

De la solución alcalina de veronal al 1%:

Los 3 primeros reactivos precipitan rápidamente al ácido dietil barbitúrico, que cristaliza dando 2 tipos cristalinos de buen tamaño y muy abundantes.

- a) El SO_4H_2 se emplea al 10% (técnica de Denigés)
- b) El $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ se usa en solución saturada o al 5%. A mayor dilución no es conveniente.
- c) El $\text{CH}_3\text{-COOH}$ en solución en solución al 6% es tan efectivo como los a) y b).
- d) El NO_3Ag amoniacal al 5% origina un precipitado inmediato, muy

abundante, constituido por 2 grupos de formas cristalinas, muy típicas, que caracterizan al derivado argéntico. A mayor dilución no es conveniente.

e) El SO_4Cu amoniacal al 5% no es muy recomendable porque la precipitación es muy lenta y por su escasa sensibilidad. Aparecen dos tipos de formas cristalinas grandes y coloreadas trabajando sin cobre. En solución más diluida es menos efectivo.

f) El $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_2\text{NO}_3$ al 5%, origina dos precipitados muy abundantes y de rápida aparición, usando cobre. Uno de ellos es cristalino, pero ninguno de los dos es específico.

g)h)i) Estos reactivos dan un precipitado no cristalino, ni específico.

En RESUMEN dentro de las condiciones ensayadas, solo el SO_4Cu en etilendiamina y los ferricianuros complejos no permiten la identificación.

El $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}$ amoniacal y el SO_4Cu amoniacal son poco efectivos frente a luminal y veronal respectivamente. Los demás caracterizan con facilidad al barbitúrico.

2^a
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

IDENTIFICACION DE BARBITURICOS POR REACCIONES

MICROCRISTALINAS

SUSANA CASTELO

Tesis para optar al título de
Doctora en Química.

TESIS: 865

Año 1955

Tesis 865

A HIS FATHERS

Agradezco al Dr. F. Gaudy el haber apadrinado este trabajo de tesis y de manera especial al Dr. A. Guerrero por haberme orientado con sus oportunos consejos y por haber conseguido algunos de los reactivos necesarios para este estudio.

También hago llegar mi reconocimiento a varias cátedras de la Facultad que me facilitaron algunas de las sustancias utilizadas en este trabajo.

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto la identificación de algunos barbitúricos : embutal, dial, luminal y veronal, en base a las formas cristalinas a que dan origen en presencia de un cierto número de reactivos.

Las reacciones utilizadas se basan en el hecho de que estos hipnóticos poseen hidrógeno electropositivo en su molécula a expensas del cual 1º) dan una gran cantidad de derivados metálicos insolubles, algunos cristalinos, con elementos de alto peso atómico y 2º) dan origen a combinaciones salinas con álcalis o con amoníaco, a partir de las cuales por acción de reactivos ácidos pueden precipitar el ureido, bajo las formas cristalinas que presenta al estado puro. Además forman complejos amoniacaes piridínicos, etc. algunos de los cuales son cristalinos.

Se ha considerado interesante el estudio detallado de un grupo de estas reacciones cristalinas puesto que son las de mayor sensibilidad y especificidad. En efecto, las de coloración a pesar de ser numerosas y sencillas no son siempre efectivas.

Se emplean técnicas microquímicas por que son sencillas, rápidas y permiten atestiguar la presencia del hipnótico aunque se halle en cantidades muy pequeñas.

Teniendo en cuenta la bibliografía al respecto, que no es muy numerosa y de la que se presenta un resumen, se han seleccionado los reactivos atendiendo diversos factores. Se utilizan algunos generales y otros específicos. También se han usado algunas sales complejas no citadas hasta ahora, basándose en los buenos resultados obtenidos en estudios semejantes.

En cada caso se ha hecho un estudio minucioso de las condiciones necesarias para obtener los mejores resultados en la identificación del hipnótico: especificidad, sensibilidad, perfección, tamaño y nitidez de los cristales.

ANTECEDENTES

Nitrato de plata amoniacal

Es un reactivo que permite caracterizar al veronal y al dial y diferenciarlos : es específico y además bastante sensible.

Casi todos los autores lo citan exclusivamente para el veronal, así Van Itallie y Van der Ween (8) (1919), que hacen actuar solución al 5% sobre la solución alcalina del barbitúrico-después de aislarlo de la orina y someterlo a sublimación - obtienen un precipitado blanco y arenoso compuesto por formas cristalinas dobles o simples de tipo prismático.

R. Fabre (1922) (6) y (9) parte de una solución amoniacal del barbitúrico y redisuelve el precipitado blanco con agua destilada a la temperatura del baño maría, obteniendo por enfriamiento, iguales resultados que los anteriores.

En un estudio realizado con varios barbitúricos y una serie de reactivos L. van Itallie y A. J. Steenbauer (1930) (10) también lo citan.

C. Strzysowsky y L. Déverin (1933) (11) empleando una técnica distinta en caliente, obtienen por enfriamiento, formas cristalinas de tipo octaédrico, distintas de las descritas por Van Itallie y van der Ween.

L. Déverin hizo un estudio muy completo: repitió las experiencias en las condiciones adoptadas por ambos investigadores y conformó sus resultados, pero mediante el estudio óptico de los cristales, dedujo que la diferencia es debida al distinto desarrollo que las facas de los edificios cristalinos complejos experimentan a distintas temperaturas y a partir de soluciones de distinta concentración. Establece la necesidad de emplear microscopio polarizante.

Los mismos autores hicieron un trabajo semejante para el dial y obtuvieron un precipitado bien característico constituido por agujas aisla-

das, o por prismas aciculares, de acuerdo a las condiciones empleadas.

Son los únicos que dan una explicación detallada para este barbitúrico y que presentan un trabajo tan completo.

Douris (1935) (5) cita el estudio realizado por van Itallie y van der Ween.

También lo menciona M. J. Papavassilion y S.N. Liberato (21) 1937.

Irwin Shupe (1937) (12), (13) y (14) (1939) y sus colaboradores hicieron ensayos empleando como reactivo volúmenes iguales de solución de NO_3Ag al 5 % e HONH_4 al 10 % y una técnica semejante a la de van Itallie y van der Ween.

Consiguen también cristales dobles y además grandes penachos que les permitieron la identificación en muestras desconocidas, aunque con cierta dificultad.

E. Rozhdetvenskaya (1938) (15) lo cita como uno de los reactivos más sensibles y característicos para el veronal y establece la no precipitación del luminal.

El comportamiento de este último ya había sido descrito por Cl. Génot (1926) (16) quien no consiguió identificarlo al microscopio empleando solución del barbitúrico al 5 % y de reactivo al 10 %.

Sanchez (22) considera a los barbitúricos como capaces de dar compuestos insolubles con las sales de plata.

Remezzano (1943) (18) hace referencia a los trabajos de van Itallie y van der Ween con este reactivo y también a los de Rosenthaler (20) que estudia el comportamiento microquímico frente a varios cationes entre los cuales figura: Ag^+ .

Acido sulfúrico $\text{SO}_4 \text{H}_2$

Se trata de un reactivo general, que permite la rápida y fácil identificación de los barbitúricos, en base a los precipitados cristalinos que se obtienen cuando se lo hace actuar sobre sus soluciones amoniacales.

A estos resultados llegó G. Denigés 1929 (23), que realizó ensayos muy completos sobre: veronal, luminal, dial, soneryl, amytal, allonal, rutonal, alil-isopropil malonil urea, empleando una técnica simple que lleva su nombre. Se basa en la facilidad que poseen de dar combinaciones salinas con los álcalis y el NH_3 y en la escasa solubilidad en el agua, que facilita su reprecipitación por empleo de un ácido.

En su publicación figura en detalle la descripción de los tipos cristalinos característicos de cada producto, y las microfotografías correspondientes.

La reacción permite además la diferenciación entre cuerpos de estructura química tan semejante como el luminal y el rutonal (1930) (24).

En el caso que las formas cristalinas sean muy parecidas (dial y rutonal), se modifica ligeramente la técnica, según lo explica Denigés (1931) (25).

Paget, Desodt y David repitieron y ampliaron estas experiencias (1932) (56), que aparecen resumidos en el libro general de Douris (1935) (5). Otros investigadores como Fabre (6), Remezzano (1943) (18); Khon Abrest (1948) (2); Sánchez (22), la citan como efectiva.

Algunos utilizan esta técnica junto a otras para el reconocimiento de los barbitúricos después de extraerlos de la orina o vísceras, como R. Fischer (1928) (46); Kergonou (1935) (26) y F. Servanton (1939) (27).

Sales de amonio

En varios artículos se considera al fosfato de amonio como un reactivo capaz de separar de sus soluciones en formas microcristalinas características a algunos barbitúricos, especialmente veronal y luminal. Es de acción inmediata.

Van Itallie y Van der Ween (1919) (8) establecen que al colocar un cristal de una sal de amonio (con preferencia fosfato) en una gota de solución alcalina de veronal, luminal o propanol, éstos se separan dando hermosos cristales clinorómbicos de formas varias, láminas hexagonales modificadas y rectángulos modificados respectivamente. Presentan además un estudio óptico de los mismos.

Cl. Génot (1926-27) (16 y 17) lo empleó en solución al 10 % frente al veronal y luminal disueltos en hidróxido de sodio al 10 % y confirmó los resultados anteriores.

Van Itallie y Steenhauer (1930) (10) ensayan junto a otras sustancias el $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ y Rosenthaler (1935) (28) en su estudio sobre precipitados cristalinos por "salting out", también considera a las sales de amonio como buenos agentes para reconocer veronal y luminal.

A. Remezzano (1939) (19) advierte que el luminal da un precipitado cristalino en presencia del bromuro de amonio, y es el primero que presenta la explicación teórica y la ecuación de esa reacción dada por Gun.

En 1943 (18), la aplica al análisis microcristalográfico y empleando la técnica y soluciones análogas a las ya usadas por Van Itallie y Van der Ween con el fosfato, obtienen un precipitado constituido por formas iguales que las descritas por aquellos.

Esto se explica teniendo en cuenta que lo que queda en libertad finalmente es Luminal.

También figuran en el artículo técnicas para el caso de barbitúricos poco solubles y ensayos realizados con ellos, por ej. veronal frente a otras sales de amonio, pero no se establece que composición tienen los cristales.

Acido acético $\text{CH}_3\text{-COOH.}$ 4

Cl. Génot (1926-27) (16) y (17) disuelve total o parcialmente el veronal y luminal en una serie de solventes orgánicos e inorgánicos, entre los cuales figura el ácido acético. Evapora algunas gotas sobre el porta con técnica especial y luego estudia en detalle los cristales formados, y presenta los dibujos de ellos.

El ácido acético aparece también en la serie utilizada por Van Itallie y Steenhauer 1930 (10) sobre soluciones de hipnóticos al 2 % en álcali.

Es citado por C. K. Glycart, colaborador de I. Shupe (1937) (12), quien presenta las formas cristalinas que origina, cuando actúa en solución al 6 %, frente al veronal, luminal y dial en solución amoniaca al 2 % (13).

Sulfato de cobre amoniaca 5

Es un reactivo que permite caracterizar al veronal previamente sublimado según los artículos publicados por O. Turman (30) y E. Roshdestvenskaya (1940) (15). El primero obtiene después de evaporar la solución del producto en el reactivo, láminas y placas rústicas rosadas y violáceas, que estudia con el microscopio polarizante. El segundo da la sensibili-

dad de la reacción empleando solución alcalina.

I. Shupe (1937) (12) sólo afirma que los complejos amoniacaes del catión cobre son capaces de dar precipitados cristalinos en determinadas condiciones.

Acetato de níquel amoniacal y otros complejos amoniacaes 8

Se trata de un reactivo que da un precipitado microcristalino típico con el luminal, constituido por cristales simples de tipo rectangular. Se obtienen después de agitación cuando se usa luminal en polvo y volúmenes iguales de solución de acetato de níquel al 5 % e hidróxido de amonio al 10 %, como agente precipitante (13).

Estos resultados figuran en el trabajo presentado por I. Shupe y sus colaboradores 1937 (12) quienes también establecen que el Cd; Zn; Co : forman complejos amoniacaes, de los cuales el de Co puede ser un precipitado cristalino.

Remezzano (1943) (18) cita al acetato de níquel y Arreguine (1949) (31) menciona la facilidad de los barbitúricos para formar estos complejos.

Sulfato de cobre en etilendiamina 7

G. H. Wagenaar (1940) (32) ensaya este reactivo, cuya preparación explica con una larga serie de barbitúricos con la mayoría de los cuales observa precipitados cristalinos cuyos caracteres cristalográficos y ópticos describe. Coloca el producto sólido en el borde de una gota de reactivo.

También reemplaza al cobre por cobalto, níquel, cadmio, zinc, estableciendo en cada caso la variación de la sensibilidad y la efectivi-

dad del reactivo.

SO₄Cu en piridina y otros complejos metal-piridina

El SO₄Cu en piridina es un reactivo general que da compuestos complejos insolubles y cristalinos de color violeta con estos hipnóticos.

J. J. L. Swikker (1932) (33) lo emplea para separar los barbitúricos del extracto etéreo, que disuelve en piridina diluída, pero para identificarlos descompone el complejo con ácido diluído y determina el punto de fusión de los cristales.

I. Shupe (1937) (12) establece que además del complejo de Swikker fueron estudiados los de cobalto, plata, níquel, zinc y uranio obteniéndose precipitados cristalinos, muy variables de acuerdo a las condiciones con las sales de cobre y plata piridina.

En su libro (22) Sánchez resume el trabajo de Swikker y también lo nombra Arreguine como ejemplo de los compuestos piridínicos que son capaces de formar los barbitúricos.

Sales de talio 9

Entre los reactivos que utilizan Van Itallie y Van der Ween (1919) (8) para identificar microcristaloscópicamente a los barbitúricos después de extraerlos de la orina y como complemento de la sublimación, se encuentra el nitrato de talio.

Cuando un cristal de veronal sódico se introduce en una gota de su solución saturada, o bien un cristal de reactivo en la solución de veronal sódico, el compuesto de barbitúrico y talio se separa en forma de cristales clinorómbicos de distintos tipos. Los dibujos y los caracteres cristalográficos están dados en ese artículo..

Fabre (1922) (9) menciona ese trabajo como efectivo.

Van Itallie y Steenhauer (1930) (10) ensayan en cambio con el acetato de talio y Rosenthaler (1937) (20) estudia en general el comportamiento microquímico de los barbitúricos frente a diversos cationes entre los cuales aparece el talio.

Sanchez (22) establece que es factible la formación de combinaciones metálicas con el talio mientras que Douris (1935) (5) cita los resultados de Van Itallie y Van der Ween (8).

Iodo 10

Cl. Génot (1926-27) (16) y (17) lo emplea en solución etérea al 10 % sobre soluciones en éter y de igual concentración de veronal y luminal y dejando evaporar al solvente obtiene cristales coloreados y característicos en cada caso.

Arreguine (1949) (31) afirma que el iodo en solución normal es un reactivo microcristalográfico muy sensible para veronal y embutal, y en distinta eficacia para otros barbitúricos también ensayados como luminal, dial, evipan, fanodormo, amytal, allonal, seconal y prominal.

Trabaja en medio neutro o débilmente acidificado con vapores de ácido clorhídrico o en presencia de sulfato de amonio sólido, que hace actuar después de mezclar las gotas de veronal sódico y de reactivo.

Por agitación obtienen cristales del compuesto iodado que en el caso del veronal posean forma de hueso, hexágonos y rosetas marrones y para el embutal son formas semejantes a erizos, y gavillas formadas por láminas de bordes irregulares. En el artículo original aparecen los dibujos.

La reacción puede aplicarse también para la identificación de

barbitúricos extraídos de la orina u otros medios biológicos.

El autor da la sensibilidad para cada caso.

Reactivo de Bouchardat (ioduro de potasio iodurado) 11

Es mencionado por C. van Zypp (1934) (34) que describe y presenta los dibujos de los cristales dobles que este reactivo forma con veronal, luminal, dial y otros barbitúricos. Si se reemplaza el potasio por el sodio, la precipitación no se produce en algunos casos.

Ioduro de mercurio $I_2Hg.$ 12

Se trata de un reactivo capaz de dar compuestos cristalinos, de fórmula conocida, con el veronal y luminal en solución alcalina. Se obtienen previa evaporación a baño maría, según las experiencias realizadas por Montignie (1935) (35), que trabajó en microescala.

Reactivo de Mayer-Walzer (iodo-mercuriato de potasio) 13

Es un reactivo general para barbitúricos y alcaloides. Los precipitados obtenidos con los primeros, generalmente se titulan.

Cloruro de zinc iodurado 14

O. Tunman (1917) (30) describe los resultados obtenidos cuando trata con este reactivo al veronal sublimado, extraído de un medio biológico según el método de Stass-Otto.

Aplicando una técnica microquímica, observa abundantes cristales pequeños, estables, coloreados, de tipo tubular o plano y prismáticos, de los cuales adjunta un estudio óptico.

Bromuro de potasio bromurado 15

O. Tunman (1917) (30) emplea este reactivo en iguales condiciones que el anterior y obtiene cristales en forma de agujas y hojuelas rojas; y muy pequeños grupos cristalinos amarillos. También los estudia al microscopio polarizante.

Alcaloides 16

Han sido considerados por varios investigadores como reactivos efectivos de los barbitúricos.

Así la esparteína es capaz de dar compuestos cristalinos con los derivados disustituídos del ácido barbitúrico, cuando funden juntos o se los calienta en presencia de un solvente.

Hoffman La Roche (1933) (38) detalla la técnica y da el número de compuestos que forman el veronal, dial, luminal y numal según el número de moles que entren en la combinación.

El sulfato de berberina actúa como reactivo microquímico del luminal, veronal, dial y rutonal, con los cuales forma cristales, según las experiencias de C. van Zypp (1936) (36). Emplea una técnica especial que detalla en esa publicación.

Remezzano la menciona junto a otras reacciones microcristalinas (18) (1943).

Inagaki (37) (1933) establece que la efedrina reacciona con el veronal dando un dietil-barbiturato de efedrina que es un polvo cristalino de punto de fusión conocido.

Sanchez y sus colaboradores (22) basándose en la facilidad con que los barbitúricos dan compuestos insolubles y cristalinos con las sales de metales pesados, ensayaron el comportamiento de estas bases orgá-

nicas. Emplearon un buen número de sales neutras de alcaloides y soluciones amoniacaes o sódicas de veronal y luminal y obtuvieron en muchos casos precipitados generalmente blancos y microcristalinos, por doble descomposición.

Detallan la preparación de las soluciones y la técnica en macro y microescala y los resultados obtenidos en cada caso.

Haluros de bencilo y fenacilo sustituidos 17

Dan compuestos cristalinos con algunos barbitúricos cuando reaccionan según las condiciones establecidas por N. E. Hulquist y C.F. Poe (1935) (39); Lyon y Dox, Hargreaves y Nixon; y Jespersen y Larsen (1940) (40).

Trabajan en macroescala y estudian la composición de los compuestos, su punto de fusión, forma cristalina, color y caracteres cristalográficos.

Hulquist y Poe (39) obtienen 10 derivados del veronal y 11 del luminal y los investigadores posteriores (40) describen 3 compuestos para amytal, dial y pentabarbital. Estos se diferencian lo suficiente como para permitir la identificación del barbitúrico.

I. Reimers (1942), (41) cita los p-nitrobenzil derivados como ejemplo de método microquímico de identificación.

Xanthidrol 18

Es un reactivo general porque se condensan fácilmente con el veronal, luminal y otros barbitúricos vemos dando compuestos dixantilados de formas cristalinas características y de puntos de fusión bien alejados.

Puede hacerse la identificación por uno o por el otro.

B. Fabre (1922) (6) y (9) detalla la técnica, cita los puntos de fusión y la fácil aplicación del método a los residuos extraídos de vísceras y orina, a pesar de tratarse de pequeñas cantidades.

Cl. Génot (1926), (1927) (16) y (17) describe los microcristales obtenidos con veronal y luminal, utilizando soluciones al 10 % de los barbitúricos y xanthidrol.

Jespersen y Thondahl-Larsen (1935) (43) lo emplean para identificar una serie de barbituratos en base a sus puntos de fusión, lo mismo que B. Steenberg y A. Guthemberg (1943) (42).

Dentro de los libros generales lo citan Douris (1935) (5) y K. Abrest (1948) (2) que se refieren a los estudios de Fabre; y Sánchez (22) que considera la doble utilidad del reactivo.

Arreguine (1949) (31) coincide con los anteriores, basado en las mismas fuentes.

Solventes

19

Los barbitúricos pueden reconocerse en una solución, en base a los cristales a que dan origen por evaporación del solvente. Ogier-Kohn Abrest (1924) (1) afirma que dan brillantes cristales a partir de sus soluciones etéreas.

Cl. Génot (1926) y (1927) (16) y (17) describe con detalle los microcristales que obtiene a partir de soluciones aproximadamente al 1 % de veronal y luminal, en una serie importante de solventes orgánicos e inorgánicos. Presenta dibujos, la técnica de preparación de las soluciones (a veces suspensiones) y la microtécnica utilizada.

W. Koenig y Kluge (1930) (44) obtienen cristales de luminal des-

pués de extraerlos de la orina por evaporación del solvente.

Empleando los métodos de extracción conocidos, el residuo puede cristalizar por eliminación del solvente, pero su falta de pureza dificulta la identificación, por lo que muchos investigadores aplican además otros "tests".

Douris (1935) (5) cita junto a los métodos de identificación microcristalográfica, los trabajos de Paget y Desodt (1932) (56), entre ellos la identificación del veronal en base a los hermosos "pinceles" arborescentes, cristales obtenidos de su solución acetónica.

D. Tabern y N. Hausen (1936) (45) establecen que la sal de sodio de un barbitúrico precipita en forma de cristales si se añade a su solución acuosa un no solvente de la sal orgánica.

Khon Abrest (1948) (2) dicen que son fácilmente cristalizables a partir de sus soluciones en alcohol, éter y cloroformo.

Sublimación

20

Como los barbitúricos subliman sin descomposición y dando cristales característicos, varios autores han dado métodos para identificarlos, basados en esta propiedad.

Van Itallie y Van der Ween (1919) (8) la aplican al veronal extraído de la orina, aunque para reconocer con más facilidad al producto sublimado, utilizan una serie de reactivos.

Ogier y K. Abrest (1924) (1) describe ligeramente los cristales que forman al sublimar el veronal, luminal y propanol y sus temperaturas de sublimación.

Robert Fisher (1928) (46) detecta pequeñas cantidades de veronal en orina y sangre, sublimando el residuo de la extracción en un aparato eg

pecial y haciendo la observación microscópica de los cristales.

O. Erishman y O. Joachimoglu (1929) (47) disuelven el residuo extraído de la orina en cloroformo y alcohol éter, y llevan a cabo la sublimación en un aparato microsublimador. Identifican al veronal y homólogos por estudio de sus microcristales.

M. J. Papavassilion y Dr. S. N. Liberato consideran a la sublimación como el método de identificación microquímica, más rápido y eficaz. Detallan una técnica más sencilla que la usada por los anteriores, con la que consiguen sobre un porta, microcristales que identifican al microscopio. Reconocen así una serie muy completa de hipnóticos.

En algunos libros generales es mencionado el método, como lo hace Douris (1935), Fabre y K. Abrest (1948) (2).

J. Krepelka y V. Svare (1938) (48) extraen veronal y luminal de la orina y la sangre por distintos métodos, y subliman cuantitativamente el producto en un aparato simple para purificarlo; mientras que Kozelka, Nelson y Tatum (1939) (49) emplean un aparato de alto vacío con igual objeto.

Sales de plomo

21

Van Itallie y Van der Ween (1919) (8) establecen que un cristal de acetato de plomo frente a una solución de veronal en hidróxido de sodio, origina un precipitado amorfo que se convierte en cristalino por calentamiento y fricción con hilo de platino.

Sánchez (22) y Arreguine (1949) (31), sólo afirman que las sales de plomo forman compuestos insolubles con los barbitúricos.

Rosenthaler (1943) (18) también estudió el comportamiento microquímico del Pb^{++} y otros frente a estos hipnóticos.

Acido iodohiprico HI 22

O. Tunman (30) disuelve el veronal en distintos reactivos entre los que figura el HI y observa la formación de microcristales planos, generalmente rojos, cuyos caracteres cristalográficos describe.

Acido clorhídrico HCl. 23

Es un reactivo general utilizado por Pesez (1938) (50) en la segunda parte de un método que tiene por objeto la búsqueda y la identificación de los barbitúricos. Estudia los cristales que forman al ser liberados por este reactivo a partir de un compuesto barbitúrico-cobáltico-cálcico.

Detalla la técnica y presenta los dibujos de las formas cristallinas acompañados de su descripción.

A veces aplica la técnica de Denigés, siendo el método una variación de aquel, pero con la ventaja de un mayor desarrollo y perfección de los cristales.

Bicromato de potasio $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 24

Van Itallie y Van der Ween (1919) (8) lo citan como ejemplo de una sal ácida capaz de liberar cristales a partir de una solución alcalina de veronal, aunque la identificación en base a ellos es difícil.

Remezzano menciona este trabajo (18) (1943).

Génot (1926) y (1927) (16) y (17) lo hace actuar sobre luminal previamente tratado con SO_4H_2 y calor, obteniendo una lenta y escasa precipitación.

Han sido citados además una serie de reactivos que pueden ser eficaces frente a los barbitúricos como:

- 25 - Acido pícrico en solución alcohólica (16) y (17)
 - 26 - Acido fosfotúngstico
 - 27 - Ferrocianuro de potasio en ácido clorhídrico al 5 % (16) y (17)
 - 28 - Reactivo de Griess
 - 29 - Permanganato de potasio al 10 %
 - 30 - Cloruro férrico al 5 %
 - 31 - Tricloruro de antimonio en presencia de sulfito de sodio neutro y disuelto en ácido clorhídrico e ioduro de potasio.
 - 32 - 4-hidroxi 5-nitro piridina (52) (1935)
 - 33 - 1 C_6H_5 - 2-3 CH_3 . 4 isopropil 5 pirazolona (51) (1935)
 - 34 - Hexametilen tetramina (53) (1938)
 - 35 - Nitrato de Ytrio (54)
 - 36 - Aguapentamino, cloro-nitro tetramino y diaquo tetramino cobaltatos (54)
 - 37 - 2 benzil imidazolona (54)
-

I - PARTE EXPERIMENTAL

	Pág.
<u>Soluciones de barbitúricos</u>	18
Soluciones de pentobarbital sódico o embutal	18
Soluciones de dial	18
Soluciones de luminal	19
Soluciones de veronal	20
<u>Soluciones de reactivos</u>	22
<u>Técnicas</u>	26

SOLUCIONES EMPLEADAS

BARBITURICOS

I - Pentobarbital sódico (sal sódica del 5 etil 5- (1 - metil butil) barbitúrico o embutal.

Solución acuosa al 1 %: se prepara disolviendo 0,100 gr de la sal pura p.a. en 5 cm³ de agua destilada y una vez disuelto se completa a 10 ml (pH = 9).

A partir de esta solución se preparan las más diluidas: soluciones al 0,5 %; 0,25%; 0,1%; 0,05%; 0,01% y 0,005%.

II - Dial

1 - Solución acuosa al 1% en medio alcalino. Se disuelven 0,1 gr de dial puro p.a. y 0,05 gr de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada con agitación. Se completa a 10 ml (pH = 9).

2 - Solución acuosa al 1 % en medio más alcalino. A 0,100 gr de dial puro p.a. se le agregan 0,5 ml de solución de HONa al 5% y unos ml de agua destilada, agitando hasta disolución total. Se completa a 10 ml obteniéndose solución del barbitúrico al 1% en HONa al 0,25% (pH 9).

A partir de esta solución se preparan las siguientes soluciones: 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01%.

Esta solución es la que se emplea en la mayoría de los ensayos posteriores, pues la solución 1 hidroliza fácilmente sobre el porta dando en consecuencia las formas cristalinas características del dial, lo

cual es un inconveniente en la mayoría de los casos.

- 3 - Solución acuosa al dial al 0,1 %. Se pesan 0,100 gr de dial y se disuelven con fuerte agitación y calor suave en 10 ml de agua destilada. Es necesario también un largo intervalo para conseguir la disolución.

III - Luminal

- 1 - Solución acuosa al 0,5 % en medio alcalino. Para facilitar su disolución se procede como en el caso de la solución 1 de dial : 0,500 gr. de luminal y 0,250 de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disuelven con enérgica agitación, calor suave y prolongado reposo en agua destilada. Se completa a 100 ml.

La disolución es más rápida que empleando la técnica dada por Remezzano (18), para barbitúricos poco solubles.

A partir de ésta se preparan las más diluídas: al 0,25%; 0,1%, 0,05%, 0,01 y 0,005%.

- 2 - Solución acuosa al 0,5 %. Se disuelven 0,100 gr de luminal en agua destilada mediante fuerte agitación, calor suave y largo reposo ($\text{pH} = 6,7$).
- 3 - Solución hidroalcohólica al 0,5 %. 0,250 gr de luminal se disuelven rápidamente en 25 ml de alcohol de 95°. Se le añade poco a poco y agitando igual volumen de agua destilada, obteniéndose una solución en alcohol al 50 %.
- 4 - Solución amoniaca al 2 % - 0,2 gr de luminal se disuelven en 10 ml de solución de NH_4OH al 3 %. La rápida evaporación del NH_3 origina la precipitación del barbitúrico, haciendo inconveniente su uso.

Más o menos a los 20 días de su preparación se observan en la soluciones 1 y 2 de luminal, preferentemente formas blancas amorfas semejantes a trozos de algodón o fibras de distinto tamaño.

El estudio bacteriológico indica que se trata de hongos "*Penicillium monoverticillados*" propios del ambiente.

Para evitar o retardar su desarrollo se emplea agua destilada hervida o redestilada para preparar las soluciones; se les añade de 1 ó 2 gotas de cloroformo y se tapan los matraces con corchos envueltos en papel de estaño. Se ensayó también el tolueno como conservador pero no resulta conveniente.

Con igual propósito se disuelve el barbitúrico y el carbonato en soluciones de conservadores : Nipasol M y Nipagin al 1 %.

Se preparan colocando partes iguales de ambos en agua destilada hervida y por ebullición y agitando 5 minutos se consigue la disolución.

Una vez fría se emplea en lugar del agua destilada para obtener solución de luminal al 0,5 % en medio alcalino.

Estas soluciones no resultan útiles porque los conservadores cristalizan dando formas que dificultan el estudio del precipitado típico.

IV - Veronal

1 - Solución acuosa al 1% en medio alcalino . Se prepara como la solución 1 de luminal, pero disolviendo 0,1 gr de veronal puro p.a. y 0,05 gr de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de agua destilada ($\text{pH} = 9$).

También puede prepararse : añadiendo a 0,1 gr de veronal, 1 ml de solución de $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 5 % y completando a 10 ml con H_2O destilada; pero la disolución es más lenta y difícil (18).

A partir de ésta se preparan las siguientes soluciones: al 0,5%, 0,25%; 0,1%; 0,05%; 0,01%; 0,005% y 0,001%.

2 - Solución acuosa al 1% en medio más alcalino . A 0,1 gr de veronal puro se le añaden 1 ml de solución de HONa al 5% y se completa a 10 ml con agua destilada (pH = 12).

A partir de ella se preparan las más diluídas: soluciones al 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05%; 0,01% y 0,005%.

3 - Solución acuosa al 0,5%. Se pesan 0,05 gr de veronal puro p.a. y se disuelven en 10 ml de agua destilada, con igual técnica que para el luminal (pH = 5).

A partir de ésta se preparan algunas más diluídas.

4 - Solución amoniacal al 2% Se prepara igual que la de luminal.

Estas soluciones presentan los mismos problemas respecto a su conservación que las de luminal, y con ellas se tomar idénticas precauciones.

REACTIVOS

- 1 - Solución de SO_4H_2 al 10%. Se prepara a partir del SO_4H_2 concentrado puro p.a.
- 2 - Solución acuosa de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ al 6%. Se prepara a partir del ácido acético glacial p.a.; llevando 6 ml a 100 ml con agua destilada.
- 3 - Solución acuosa de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 5%. Se disuelve 1 gr de la sal pura p.a. en 20 ml de agua destilada en frío.
A partir de la misma se preparan las siguientes diluciones: al 2,5%, al 1%; al 0,1%; al 0,05% y al 0,01%.
- 4 - Solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$. A partir de ésta se preparan las soluciones a 1/2 y a 1/4 de saturación.
- 5 - Solución de NO_3Ag amoniacal al 5%. Se disuelve 1 gr de NO_3Ag amoniacal puro p.a. en 16 ml de agua destilada; se le agrega gota a gota la cantidad necesaria de NH_3 para disolver el precipitado formado en el primer momento y se completa a 20 ml. Debe prepararse en el momento de usarla.
A partir de ella se preparan otras más diluidas: al 2,5%, al 1%; al 0,5% y al 0,25%.
- 6 - Solución de SO_4Cu amoniacal al 5%. Se prepara en la misma forma que la anterior.
A partir de ésta se preparan las siguientes diluciones: al 2,5%; al 1%; al 0,25% y al 0,1%.
- 7 - Solución de SO_4Cu al 5%. Se prepara igual que la solución 3
- 8 - Solución saturada de SO_4Cu

- 9 - Solución saturada de SO_4Cu en etilendiamina pura. La sal es casi insoluble en este medio.
- 10 - Solución acuosa de SO_4Cu al 5% más etilendiamina pura. A 1 ml de la solución de SO_4Cu al 5% se le añade etilendiamina pura hasta que se redissuelve el precipitado celeste formado al principio; el líquido toma color azul - violáceo.
- 11 - Solución acuosa de SO_4Cu al 5% más solución de etilendiamina al 5%.
- 12 - Solución acuosa de SO_4Cu saturada más etilendiamina pura.
- 13 - Solución acuosa saturada de SO_4Cu más solución de etilendiamina al 5%.
Se preparan las 11 - 12 y 13 igual que la 10.
- 14 - Solución de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ amoniacal al 5%. Se prepara una solución acuosa de la sal pura p.a. al 5% y una solución de NH_4OH al 10 %. Se mezclan volúmenes iguales de ambas y se utiliza el líquido sobrenadante.
- 15 - Solución saturada de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.
- 16 - Solución acuosa de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ al 5%. Se prepara igual que la 3.
- 17 - Solución N/1 de I.
- 18 - Solución acuosa de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{NO}_3.\text{Pb}_2$ al 5%. Se disuelven 500 mgr de la sal pura p.a. en 10 ml de agua destilada.
A partir de ésta se preparan las siguientes diluciones: al 2,5%; al 1 % y al 0,5 %.

- 19 - Solución acuosa de $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{Pb}_3(\text{ACO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,2 \text{ ACOH}$ al 5%. Se prepara igual que la solución 17, con el agregado de 0,2 % de ACOH.
- 20 - Solución acuosa de $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{NO}_3 \cdot \text{Pb}_2$ al 5%, con el agregado de 0,2% de ACOH y 0,2% de $\text{ACO}(\text{NH}_4)$.
- 21 - Solución acuosa de $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{Pb} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{ACOH}$ al 5%. Se prepara igual que la 17.
- 22 - Etilendiamina pura.

TECNICAS

1. Técnica sin cubre. Sobre el porta se colocan próximas 1 gota de la solución del barbitúrico y 1 gota de la solución del reactivo, y se provoca la mezcla por movimientos del porta, o con varilla de vidrio. A veces se provoca la difusión por medio de un capilar.
2. Técnica con cubre. Se colocan 1 gota de la solución del barbitúrico y 1 gota de reactivo, próximas o encimadas, sobre el porta; y sobre ellas se coloca un cubre.
3. Técnica de Denigés. Se colocan unas partículas del barbitúrico sobre
a) original . el porta, se disuelven mediante el agregado de una gota de NH_3 concentrado, ayudándose con una varilla de vidrio y luego se añade en el centro de la preparación una gota de SO_4H_2 al 10% que se deja difundir, Se observa al microscopio sin cubre.
b) modificada. Se reemplaza el barbitúrico sólido por 1 gota de sus soluciones acuosas de distinta concentración.

II - PARTE EXPERIMENTAL

EMBUTAL

(sal sódica del ácido (5 (1-metil-butil) 5-etil)
barbitúrico

Estudio de la acción de los siguientes reactivos

		Pág.
Acido sulfúrico	SO_4H_2 (técnica de Denigés)	26
Acido acético	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	33
Fosfato ácido di-amó- nico	$\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	39
Iodo (en presencia de sul- fato de amonio)	I más $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	43
Iodo		58

SOLUCION DE ACIDO SULFURICO AL 10 %

Se trabaja con la solución de pentobarbital sódico al 1% según la técnica de Denigés modificada.

Apenas añadido el SO_4H_2 toda la gota aparece blanca y opaca, y llevando la preparación al microscopio, se observa que esa turbidez es debida a la presencia de una extraordinaria cantidad de formas puntuales oscuras y de granulaciones esferoides muy pequeñas, incoloras opacas o con poco brillo, que pueden o no tener borde nítido y que se presentan formando masas superpuestas, que se desplazan rápidamente.

El conjunto tiene color pardo oscuro pero aclara pronto y la mayoría de las "esferitas" corren hacia el borde y se hacen más claras y brillantes semejantes a las gotas de una emulsión (por ejemplo aceite en agua).

Además aparecen, a igual tiempo que la masa total, pero independientemente nuevas "esferitas" claras y brillantes, que se multiplicaron con rapidez y forman grupos que se mueven cubriendo toda la gota.

En general estas granulaciones amorfas son inestables, se aclaran mucho, pierden brillo o se achican hasta desaparecer. Algunas cambian de aspecto, se deforman, se aplastan y su superficie se hace rugosa y opaca.

Son reemplazadas por dos tipos de formas cristalinas estables de características distintas y típicas.

Como el SO_4H_2 no hace sino desalojar el ácido (5 etil 5- (1 metil butil)) barbitúrico de su sal; las formas cristalinas observadas son las que caracterizan al barbitúrico puro.

FORMAS CRISTALINAS

FORMAS I

Son agrupaciones cristalinas que se asemejan por su forma y disposición a "manojos" o "haces" de paja, pues la mayoría de ellos se presentan como atados o apretados en el centro y se ensanchan en forma divergente hacia ambos lados. Algunos presentan forma redondeada que resulta generalmente del entrecruzamiento en distintas direcciones y planos, de un cierto número de haces simples, por sus zonas centrales.

Están constituidos por cristales semejantes o agujas finas y gruesas terminadas en punta, que pueden ser flexibles o rígidas y curvas ó rectas; también por agujas prismáticas incoloras, transparentes y con alto relieve y por formas más anchas e irregulares que pueden ser incoloras y cristalinas semejantes a cintas, pero que casi siempre son reuniones de agujas menores finas y oscuras.

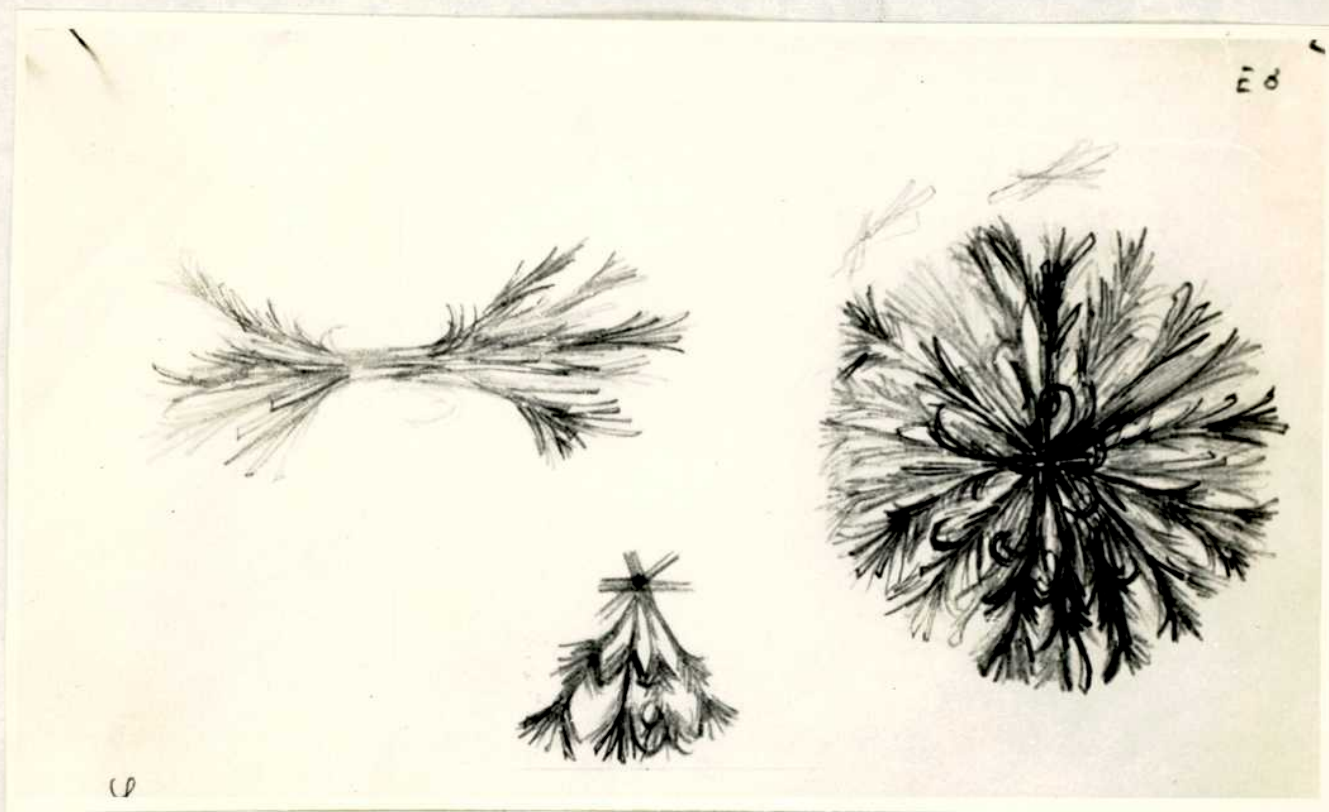
Estas, aparecen además como ramificaciones de las formas mayores, dispuestas en pinceles o penachos muy tupidos, que desarrollan en distintos planos con extraordinaria abundancia. Con frecuencia son tan curvas que forman verdaderas espirales. Son de color pardo claro y marrones y dan un conjunto oscuro con reflejos coloreados brillantes.

Las agujas prismáticas también se observan entrecruzadas y aisladas en la proximidad de los haces.

Los "haces" simples divergentes crecen muy rápidamente, lo mismo que el número de penachos aciculares extremos y laterales que poseen, pero mantienen su forma primitiva.

Los "haces" redondeados toman el aspecto de esferas de gran tamaño en las cuales puede verse que los "pinceles" de agujas se disponen simétricamente con respecto a la rama principal de la que parten, de modo

que las zonas más tupidas o de mayor crecimiento lateral, están dispuestas en círculos concéntricos.



Formas II

Son grupos cristalinos constituidos por dos tipos de "laminas" de distintas formas, que crecen muy superpuestas. En general parten de un centro dando reuniones parecidas a "estrellas o rosetas", pero también se superponen caprichosamente en grupos sin forma definida.

Unas (tipo 1) son incoloras, transparentes, de bordes nítidos y bajo relieve, presentando reflejos coloreados que a veces dificultan la observación.

Algunas parecen por su forma "hojas" simples, de bordes enteros y terminados en punta, pero en general presentan bordes ondeados o escalo-

nados y formas muy irregulares, ensanchándose o estrangulándose en su parte media y siendo sus extremos anchos y rectos.

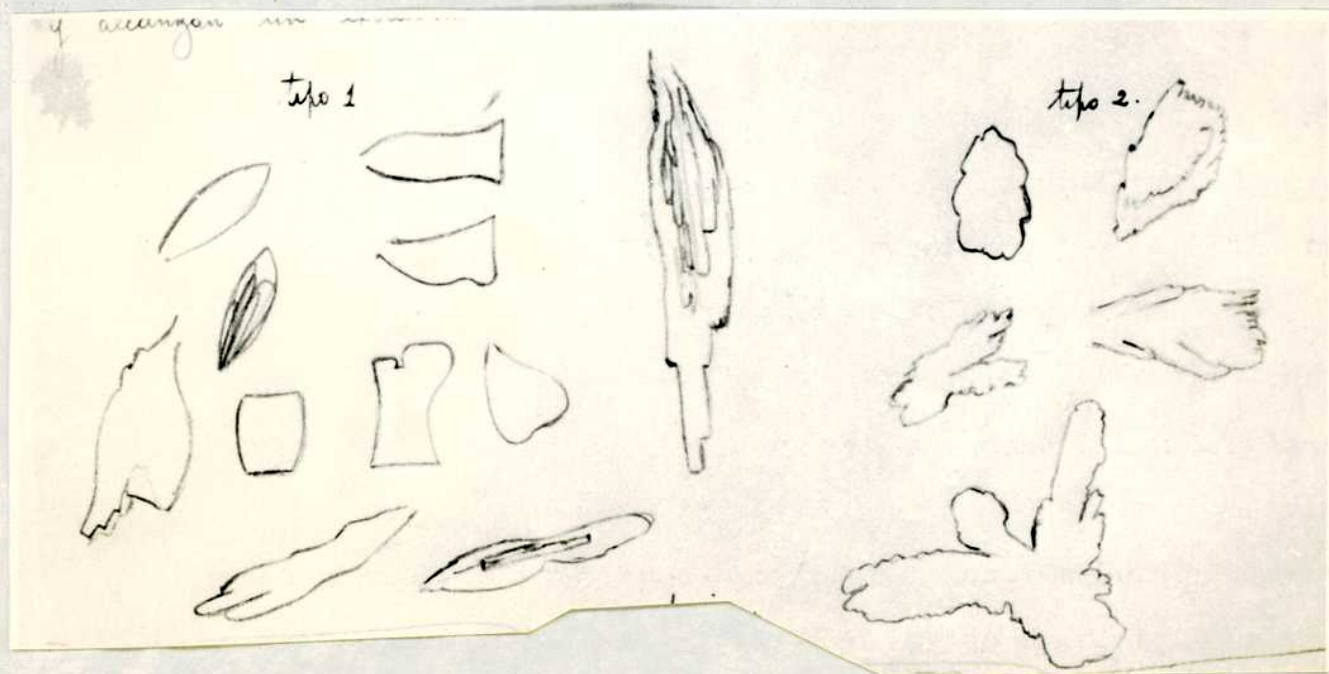
Se caracterizan por el aspecto quebrado de su interior, provocado por la aparición de formas semejantes, pero menores, muy superpuestas entre sí.

Otras (tipo 2) son opacas, incoloras o de un verde muy claro, muy escaso relieve, con bordes festoneados y con frecuencia muy tenues y sin formas definidas, pudiendo ser como "hojas" alargadas y redondeadas o bien "masas" deformes.

Presentan una superficie irregular y muy dibujada, observándose a veces líneas brillantes semejantes a nervaduras. Crecen en distinto plano que las primeras.

También forman parte de los grupos, cristales en forma de "agujas prismáticas" o terminadas en punta, de alto relieve.

A veces las formas laminares aparecen aisladas. Son de gran tamaño y alcanzan un extraordinario desarrollo.





Ausencia de un tipo de formas cristalinas

En algunos preparados sólo se observan las "granulaciones amorfas" inestables y las formas cristalinas I, no apareciendo los grupos II.

Además la solución de nembutal pura (sol.1) y la solución amoniacal (sol.2) ambas sin SO_4H_2 , al hidrolizar espontáneamente liberan ácido (5" etil 5 (1 metil butil)) barbitúrico y su estudio microscópico revela la presencia de los mismos tipos de cristales observados por acción del ácido, aunque sin molestar el estudio de su efecto. En estos ensayos en blanco a veces aparecen sólo formas II, a la inversa que antes.

Como se trabaja siempre en iguales condiciones, la ausencia de un tipo de formas, no puede atribuirse a los factores comunes conocidos.

Influencia de la dilución

Para poder determinarla se hacen ensayos con solución de pentobarbital sódico al 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01%.

La abundancia, tamaño, desarrollo y nitidez de los cristales disminuyen gradualmente con la dilución, pero aumenta el tiempo de aparición.

Variaciones semejantes sufren las granulaciones amorfas inestables. Los resultados figuran a continuación.

Barbitúrico	Reactivo	Precipitac.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perf. nitidez
sol. de Pentob. sódico al 1% (sol. 1)	SO_4H_2 al 10 %	Hay precipitado	I) 10' II) 10' - 30'	rápida	I) muy abundantes II) abundant.	I) muy grand. perf. y nít. II) muy grandes y nít.
sol. al 0,5%	SO_4H_2 al 10%	Hay precipitado	I) 15' II) 20'	rápida	I) muy abundantes II) reg. cant.	I) peq. y med. esp. nít. II) grandes y nítidos
sol. al 0,25%		Hay precipitado	I) 45' II) 30'	I) casi no ev. II) evol. ráp.	I) escasa II) reg. cant.	I) med. poco nítidas II) grandes y nít.
sol. al 0,1 %		Hay precipitado	I) - II) 30' - 35'	II) rápida	I) - II) reg. cant.	II) med. y peq. tenues formas aisladas
sol. al 0,05%		Hay precipitado	II) 1h. 20'		II) muy escasas	II) peq. y poco nít. Escaso relieve
sol. al 0,01 %		No hay precip. típico				Solo "puntos" y "esferas" pequeñas y tenues

Comparando el aspecto microscópico de una gota de solución de pentobarbital sódico o de su solución amoniaca (1 gota de pentobarbital sódico + 1 gota de NH_3), con el de los correspondientes preparados con reactivo, se observa que las formas cristalinas que aparecen en las primeras por hidrólisis espontánea, son menos numerosas, menos variadas y en general tardan más en formarse que usando el ácido. Este estudio demuestra la eficacia del mismo.

En las soluciones más diluídas estas diferencias disminuyen pero como la hidrólisis espontánea varía mucho y en forma caprichosa, es siempre aconsejable la identificación por medio del reactivo. Por otra parte, antes de secar el líquido de los ensayos en blanco, el preparado toma un color pardo oscuro, que cubre los cristales e impide el reconocimiento.

Este reactivo permite una fácil identificación, usado en solución al 10 % y trabajando sin cobre, en medio alcalino y acuoso, según la técnica de Denigés original y modificada.

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 6%

Si se trabaja con la solución de pentabarbital sódico al 1%, ácido acético al 6% como reactivo y sin cobre, se advierte inmediatamente el enturbiamiento del líquido debido a las mismas formas descritas con el reactivo anterior y que presentan igual aspecto, disposición, desarrollo, evolución y abundancia.

Son reemplazadas por el precipitado cristalino, constituido por iguales tipos que en aquel caso, debido a que el acético libera también al ácido (5 etil 5 (1 metil butil)) barbitúrico. Es de aparición más rápida y más abundante.

Formas cristalinas

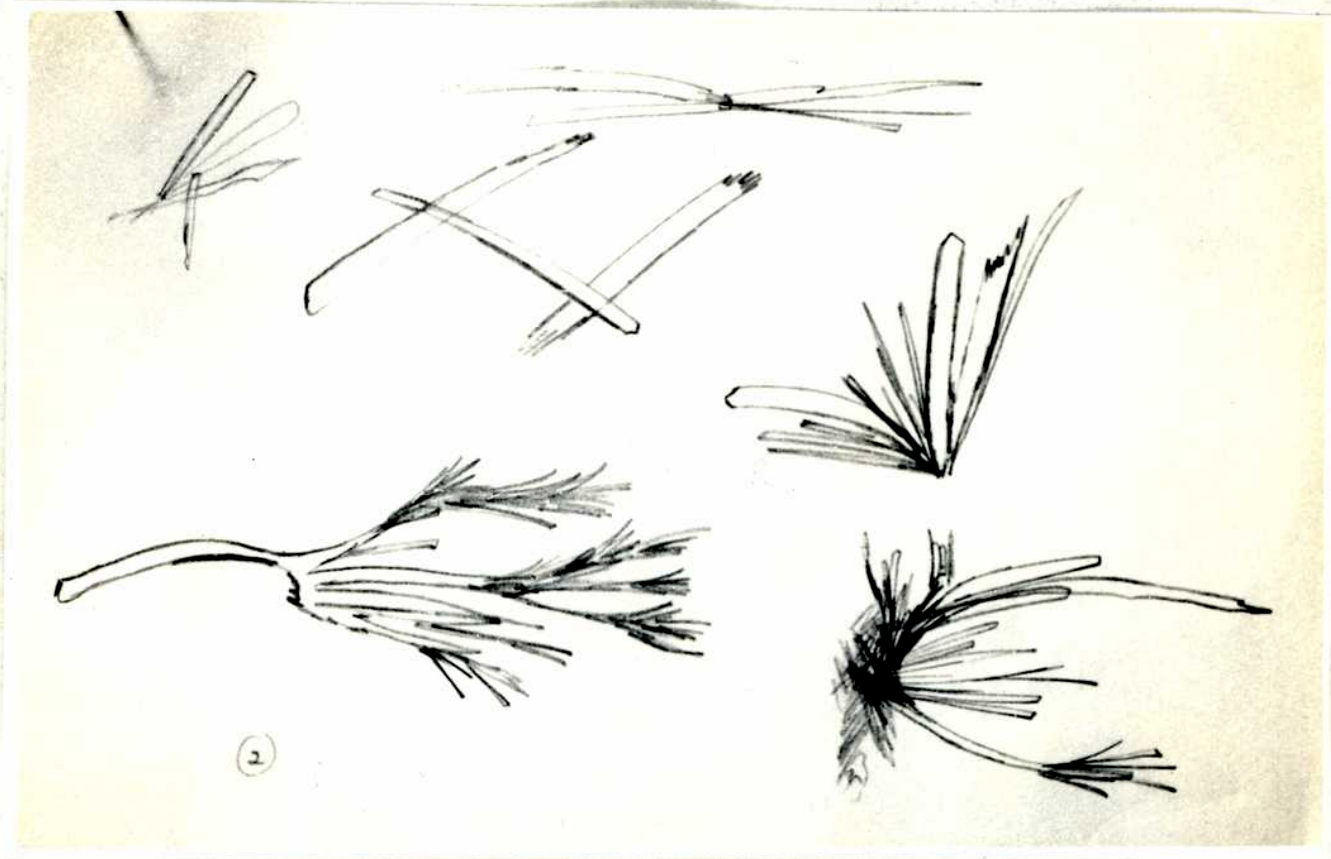
Formas I

Los "haces" de cristales aciculares presentan los caracteres conocidos, siendo los "haces divergentes simples", menos tupidos, más cristalinos y perfectos, pues están formados generalmente sólo por agujas prismáticas perfectas o irregulares, pero bien incoloras, transparentes y de alto relieve.

Además las "agujas" forman parte de formas de tipo "arborescente" de igual estructura que los haces pero de forma distinta, no observados antes.

Las "agujas" y formas prismáticas irregulares aisladas o entrecruzadas en grupos simples, son más abundantes y de mayor tamaño que con el reactivo anterior.

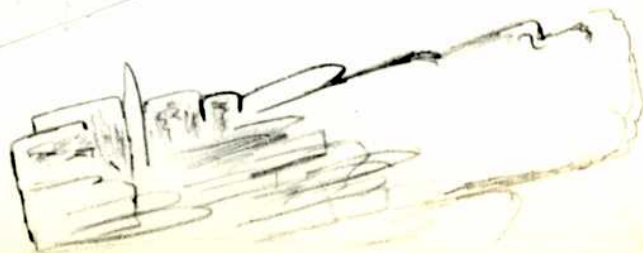




Formas II

Estas agrupaciones son más numerosas y de más rápida aparición que antes. Las formas que la constituyen mantienen sus características, salvo ligeras diferencias y sólo varía el número y el desarrollo de cada variedad con respecto a las demás.

Son muy numerosas las "masas cristalinas" sin forma definida y con alto relieve, que casi no se observaron antes.



Ausencia de un tipo de formas

Se repite el comportamiento anotado usando SO_4H_2 al 10% como reactivo, pudiendo faltar indistintamente las formas I o las II.

Cuando los "haces" son las únicas formas cristalinas, su número es mayor, su aparición y evolución son más rápidas y las agujas cristalinas alcanzan mayor desarrollo, siendo más frecuentes las formas prismáticas anchas y de gran tamaño.

Influencia de la dilución

Se estudia empleando soluciones de pentobarbital sódico al 0,5% ; 0,25% ; 0,1% ; 0,05% y 0,01%, comprobándose que la dilución del barbitúrico provoca análogas variaciones de cantidad, aspecto, desarrollo y tiempo de cristalización de las formas precipitadas, a las observadas con el reactivo anterior, aunque menos notorias para las formas I.

Los resultados son los siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Precipitac.	Tiempo	Abundancia	Tamaño, perfec. y nitidez
sol. de Pentob. sódico al 1%	CH_3COOH al 6%	Hay precipitado	I) Inmed. II) "	I) Abundantes II) Abundantísimas	I) muy grandes, perf. y nit. Falta el enturbiamiento II) muy grandes y muy nit. Masas con alto relieve
sol. al 0,5%		Hay precipitado	I) 10'-15' II) 1'-5'	I) abundante II) muy abundantes	I) muy grandes y nítido. Formas arborescentes II) muy grandes y muy nít.
sol al 0,25%		Hay precipitado	I) 30' II) 35'-40'	I) abundante II) reg.cant.	I) muy grandes y nítidos II) grandes y nít.

La observación microscópica de las soluciones puras (ensayos en blanco) más diluídas al 0,1%; 0,05%; 0,01% y 0,005 % demuestra, que en ellas las formas cristalinas típicas producidas por hidrólisis espontánea son tanto o más perfectas, abundantes y variadas a igual o menor tiempo que las que aparecen en los correspondientes preparados con acético. De modo que el reactivo deja de ser efectivo en esas condiciones, siendo recomendable su empleo para la identificación del barbitúrico solo con soluciones más concentradas.

Se buscan condiciones más favorables de precipitación para las soluciones más diluídas, con el objeto de aumentar la sensibilidad del reactivo, de modo que permita una identificación más rápida y segura que la hidrólisis espontánea, que generalmente es algo lenta y arbitraria.

1) Variación de la concentración del reactivo

a) Uso de ácido acético al 12 %

Los ensayos realizados con solución de pentobarbital sódico al 0,1% y 0,05%, en iguales condiciones que antes, demuestran que el aumento de concentración del reactivo no introduce ventajas, pues se repite la situación anterior.

b) Cambio de técnica

Se repiten esas preparaciones, agitando ahora las gotas con una varilla de vidrio, después de producida la difusión. No se consigue mejorar los resultados anteriores.

2) Cambio de medio

Las soluciones al 0,1 %; 0,05%; 0,01%; 0,005% se alcalinizan con HONa diluído, hasta que alcanzan un pH semejante al de las más con-

centradas ($\text{pH} = 9$). Se ensaya su comportamiento frente al acético al 6%, trabajando según la primera técnica.

Se comprueba ahora la presencia del precipitado típico hasta con solución al 0,01% pues la hidrólisis espontánea es muy lenta y da formas escasas y pequeñas.

En estas condiciones es recomendable el uso del reactivo.

Los resultados son los siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Precipitac.	Tiempo	Abundancia	Tamaño, perf. y nitidez
sol. al 0,1 % ($\text{pH} = 9$)	CH_3COOH al 6%	Hay precipitado	I) 1h20' II) 1h20'	I) abundant. II) "	I) muy grandes, perf. y nit. Formas arborescentes II) muy grand. perf. nit.
sol. al 0,05%		Hay precipitado	I) 1h40' II) 1h45'	I) escasas II) muy esc.	I) med. y peq. perf. nit. II) peq. y poco nit.
sol. al 0,01		No hay precipitado especif.	1h30'		Solo "esferas" pequeñas, tenues y escasas

Influencia del cambio de técnica

Técnica con cobre

Es menos ventajosa que la anterior porque algunos tipos cristalinicos son más escasos, de menor tamaño y perfección y de evolución más lenta.

Los cristales son más tenues e incoloros que antes y de menor relieve. Las "granulaciones amorfas" provocan enturbiamiento en la zona

de contacto de ambas gotas, y son más estables que en los preparados sin cobre.

Se trata de un reactivo muy efectivo, cuando se lo usa en solución al 6%, sobre soluciones acuosas y alcalinas ($\text{pH} \approx 9$) y se hace el estudio sin cobre.

SOLUCION DE FOSFATO ACIDO DI-AMONICO al 5%

Se estudia la acción del reactivo sobre la solución de pentobarbital sódico al 1%, empleando la técnica sin cubre.

Inmediatamente aparecen las "granulaciones" amorfas ya descritas que le comunican al líquido una opacidad blanquecina menos notoria que antes: son menos numerosas pero de aspecto y evolución semejantes.

Junto a ellas precipitan formas cristalinas análogas a las observadas con los dos reactivos anteriores: un poco menos numerosas y de evolución y cristalización casi igualmente rápida.

Formas cristalinas

Formas I

Se repiten todos los tipos de "haces" cristalinos observados al trabajar con CH_3COOH y SO_4H_2 como reactivos. Presentan igual aspecto y estructura, pero su desarrollo y abundancia son menores, y tardan más en aparecer.

Casi no se observan "agujas" prismáticas irregulares aisladas.

Formas II

Presentan las mismas características que en los precipitados anteriores, alcanzan también gran desarrollo y son más abundantes que cuando se emplea SO_4H_2 al 10 %.

Con respecto al predominio de una u otra variedad puede repetirse lo dicho cuando se trabajó con CH_3COOH .

Influencia de la dilución

Se hacen ensayos con solución de pentobarbital sódico al 0,5%; 0,25%; 0,1% y 0,05%. Se observa que la abundancia, desarrollo, variedad y tiempo de aparición de las formas cristalinas casi no se modifican con la dilución.

El precipitado se reconoce nítidamente hasta con solución al 0,1 %, lo mismo que con la técnica de Denigés modificada.

El cuadro resume los resultados.

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evol.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. de Pentob.sódico al 1%	sol.de $\text{PO}_4\text{H}^+\text{NH}_4)_2$ al 5%	Hay precipitado	I) 20'-30' II) 1'-5'	I) escasa II) rápida 15'-20'	I) reg.cant. II) abund.	I) grandes, perf. nítidos II) muy grandes, perf.y nit. Alto relieve. Gran superf.
sol. al 0,5%	"	Hay precipitado	I) 30'-45' II) 2'-3'	I) escasa No ent. II) rápida	I) escasas II) muy abund.	I) med.perf.y nit. Menor desarrollo II) muy grand. perf.y nít.
sol. al 0,25%	"	Hay precipitado	I) 30'-40' II) 15'-20'	II) escasa	I) escasas II) reg.cant	I) med.perf.y nít. II) med.y nít. Menor var.de desarrollo y rel.
sol. al 0,1%	"	Hay precipitado	I) 40'-50' II) 30'-35'		I) escasas II) reg.cant	I) med.perf. y nít. II) med.perf.y nít.
sol. al 0,05%		No hay precip. típico				Solo "granulac.amorfas" a los 40'

Con respecto a la hidrólisis de las soluciones puras de pentobarbital sódico puede repetirse lo dicho cuando se estudió la acción del SO_4H_2 al 10 %.

Variación de la concentración del reactivo

Uso de solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$

Trabajando con solución de pentobarbital sódico al 1% las formas cristalinas aparecen inmediatamente y son mucho más numerosas, especialmente las llamadas II. Presentan una extraordinaria superposición dentro de cada grupo y entre ellos, formando reuniones complicadas de difícil estudio. Evolucionan menos en tamaño y presentan menor relieve posiblemente por su gran número.

Las formas "puntuales oscuras" y las pequeñas "esferas" no específicas forman una "masa" o fondo tan oscuro y compacto que hacen difícil la observación de los cristales típicos.

Por esta razón no es aconsejable el uso de reactivo más concentrado, aunque es más conveniente por la rapidez y abundancia del precipitado,

Con las soluciones de barbitúrico al 0,1% y 0,05 la única ventaja es el menor tiempo de aparición.

Los resultados figuran a continuación:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Abundancia	Tamaño, perfección , nitidez
sol. al 1%	sol.sat. $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	Hay ppdo.	I) Inmed. II) "	I) muy abund. II) extraord. abund.	I) grand.muy ramific.y nít. II) grand.perf. Gran superf. y desarrollo
Sol. al 0,1%	"	Hay ppdo.	I) 30' II) 5'-7'	I) escasas II) reg.cant.	I) med. perf. nítidos II) med. perf. y nít.
Sol. al 0,05%	sol.sat. $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	No hay ppdo. típ.			

Cambio de técnica

Técnica con cobre

El precipitado obtenido casi no presenta diferencias con el anterior; es algo menos abundante y tarda más en aparecer.

Empleando la solución saturada de fosfato como reactivo conviene esta técnica porque los cristales desarrollan mejor y aparecen más nítidos, aislados y perfectos. Las pequeñas "esferas" que aparecen en la zona de contacto no dificultan la observación.

Este reactivo en solución al 5% permite una fácil y segura identificación del barbitúrico en solución acuosa y medio alcalino neutro cuando se trabaja sin cobre. Es más recomendable su solución saturada cuando se emplea cobreobjeto.

SOLUCION NORMAL DE IODO EN PRESENCIA DE SULFATO DE AMONIO SOLIDO

Se mezcla una gota de la solución acuosa de pentobarbital sódico al 1% con una gota de solución de I N/1 y se añade una partícula de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, que se disuelve con ayuda de la varilla de vidrio. La agitación favorece la aparición de un precipitado abundantísimo e inmediato reconocible a simple vista y más notorio en las zonas de frotación, que corresponde al compuesto iodado del barbitúrico.

La observación microscópica sin cubre demuestra que está constituido por formas cristalinas bien características.

Formas cristalinas

Formas I

Son núcleos cristalinos parecidos por su forma y aspecto a "erizos" y "abrojos" dispuestos uno al lado del otro, o bien muy juntos o superpuestos y unidos formando cadenas o agrupaciones enormes, que se desplazan en el líquido.

Aparecen en los primeros segundos como formas redondeadas, opacas y tan oscuras que es imposible reconocer su estructura, pero en escasos minutos crecen a partir de ellas pequeños cristales con forma de "agujas" finas, rectas, rígidas, de color marrón, y también "agujas prismáticas" de tipo paralelogramico, rectangular y hexagonal.

Algunos son más irregulares y por sus bordes desparejos parecen láminas rotas. Son pequeñas, de color marrón claro, transparentes, de aspecto laminar y cristalino, bien distinto a la zona central primitiva.

Son muy abundantes, desarrollan en distintos planos y direc-

ciones apareciendo por ello muy superpuestas entre sí.

Algunos erizos presentan su aspecto definitivo desde los primeros segundos, siendo entonces las formas prismáticas menos numerosas y perfectas.

Son pequeños y con el tiempo sólo aumenta la cantidad y la nitidez de los cristales aciculares, siendo muy rápida su pequeña evolución.

Son extraordinariamente abundantes desde los primeros segundos.



Las "estriás" oscuras observadas en toda la gota en las zonas de fricción están constituidas por abundantísimos cristales muy pequeños, deformes, rotos, agrupados en "guardas" y conjuntos compactos y numerosos.

Algunas de estas formas puntuales o muy incompletas permanecen invariables hasta total secado, pero la mayoría desarrollan en un corto intervalo adquiriendo caracteres típicos que permiten diferenciar dos tipos de formas. Formas II y III. Crecen en un plano inferior a los "abrojos" anteriores.

Formas II

Son "agujas" finas, negras, pequeñas, que aparecen aisladas y próximas o bien entrecruzadas formando guardas que se complican con el tiem-

po, tomando el aspecto de una maraña.

Las aisladas aparecen más nítidas y perfectas y de mayor tamaño que las primeras.

Se entrecruzan con "formas prismáticas" delgadas de igual tamaño, disposición y abundancia que ellas pero con iguales caracteres que los observados en las que forman las agrupaciones I.

Muchas de ellas de menor tamaño se presentan aisladas o cruzadas de a dos, junto a las anteriores, en las estrías de frotación, o bien próximos al borde de la gota.

Aparecen al mismo tiempo y su evolución es igualmente rápida.

Se multiplican rápidamente y a los 20 minutos son abundantísimas.



Formas III

Son formas "estrelladas" de color marrón claro, brillantes, transparentes, constituidas por láminas prismáticas de igual aspecto, forma y tamaño que las que completan las formas I. En algunos casos actúan como centros de cristalización las formas puntuales oscuras vistas en los primeros segundos en las líneas de frotación.

Son pequeñas y su tamaño casi no varía con el tiempo, pero aumenta su perfección. Crecen próximas entre sí y a las formas observadas

en las líneas de fricción.

Son muy numerosas desde que aparece el precipitado y siguen aumentando hasta total secado del líquido.



Además de las formas que integran el precipitado en las líneas de fricción, se observan en toda la gota cristales con algunos caracteres comunes a ellas pero más aisladas.

Formas IV

Son grupos constituidos por dos "láminas" cristalinas con forma de paralelogramos que se cruzan por el punto medio de uno de sus lados, o bien se disponen formando un ángulo diedro, de manera que las láminas desarrollan en planos distintos.

Son en general anchas y cortas, presentan igual tamaño y aspecto que las que forman las estrellas aunque son en general más oscuras, más nítidas, transparentes y en general de aspecto cristalino más perfecto.

Aparecen con frecuencia cerca del borde de la gota siguiendo su contorno.

Son abundantes y no varían con el tiempo.



Formas IV

Al mismo tiempo que las anteriores y junto a ellas aparecen pequeños "prismas" de forma rectangular perfecta, o con lados notoriamente curvos; próximo entre sí o unidos formando pequeños grupos.

En un primer momento son amarillos, verdosos o pardo muy claro, opacos y poco nítidos porque carecen de bordes bien definidos. Algunos en pocos minutos adquieren el aspecto típico de las láminas ya descritas, pero son de menor tamaño.

Son también abundantes.



Formas VI

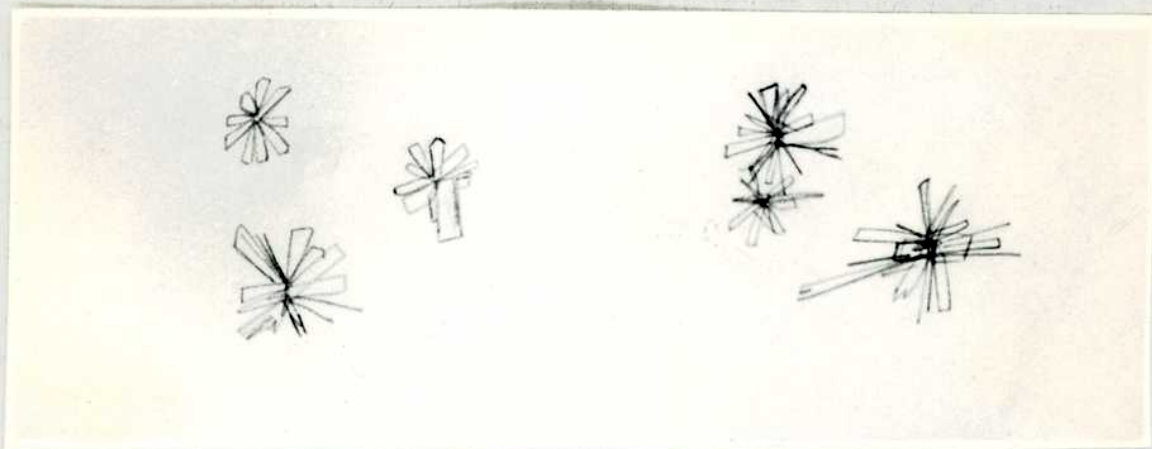
Junto a las formas IV e igualmente distribuidas aparecen "estrellas" de color marrón oscuro y rojizo, de forma semejante a las ya descritas (formas III), pero de mucho mayor tamaño, de mejor desarrollo, más complicadas, perfectas y nítidas.

Las láminas prismáticas que las constituyen poseen igual forma, color, transparencia y nitidez que las láminas que forman los conjuntos IV.

Generalmente son anchas y de tamaño medio, las más delgadas y pequeñas, dan grupos parecidos a los llamados III y mezclados con ambas desarrollan "agujas" cristalinas de igual aspecto.

Pueden superponerse las láminas sin ningún orden dando además de las anteriores, otras agrupaciones irregulares o sin forma definida.

No varían con el tiempo y desde su aparición son numerosas.



Haciendo una comparación de las láminas cristalinas que completan a los erizos I, que constituyen las estrellas III y IV; que forman grupos más simples como las "agujas prismáticas" II y como algunas de las formas IV que aparecen más aisladas; se advierte que salvo ligeras diferencias de aspecto y forma son las mismas.

Se las consideran como formas distintas teniendo en cuenta las diferencias de: forma de los grupos que originan, de abundancia, y los distintos caracteres y cantidad que experimentan al diluir el barbitúrico.

Formas VII

Estas últimas formas son "prismas" irregulares, de lados ligeramente curvos, casi siempre ensanchados en su parte media, con extremo redondeado o bien terminados en punta. En este caso parecen "hojas" delgadas de borde entero y a veces ligeramente dentado.

Son de color marrón, opacos y de estructura grumosa,. Son pequeños, muy escasos, no evolucionan y aparecen generalmente de a dos en el borde del líquido.



Influencia de la dilución

Se la determina sobre cada tipo de formas usando soluciones de barbitúrico al 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,01% y 0,005%.

Formas I

La dilución provoca una pequeña disminución de la abundancia que se cumple hasta con la 0,05% en la cual es difícil observarlas; y una ligera variación de tamaño mientras que los tiempos de precipitación y evolución se mantienen constantes lo mismo que sus otros caracteres hasta con solución al 0,1%.

En estos preparados presentan aspecto diferente porque aparecen como "abrojos" sin centro oscuro, formados por pequeñas agujas finas, negras, rígidas y mucho después se observan a su alrededor las formas prismáticas marrones de los típicos.

A diferencia de los anteriores aparecen primero aislados; luego forman reuniones de dos o tres y más tarde se presentan muy juntos o superpuestos en cadenas.

Cristalizan a igual tiempo que antes pero evolucionan más lentamente, lo cual permite un mejor estudio.



Las "estriás" oscuras que aparecen en las líneas de frotación, disminuyen su cantidad con la dilución y con solución al 0,1% se observan sólo escasos grupos de igual constitución.

Formas II

Su número no varía hasta la 0,1% inclusive; de la 0,05% en adelante son muy escasas. Aparecen al mismo tiempo y evolucionan con la misma rapidez hasta esa dilución. La dilución favorece el desarrollo y aumenta la perfección y nitidez de las "agujas".

Formas III

El número de pequeñas "estrellas" disminuye lentamente con la dilución del barbitúrico, pero sus caracteres se mantienen hasta con la solución al 0,25%, que es la última en que aparecen.

En general desarrollan mejor cuando la concentración del barbitúrico es menor que 1 % porque ha disminuído el número de formas en las líneas de fricción.

Formas IV

La dilución disminuye paulatinamente la cantidad y tamaño, mientras que su tiempo de cristalización apenas aumenta. La concentración 0,1% parece favorecer la formación y crecimiento de estas formas.

Formas V

Desaparecen rápidamente al diluirse y no es posible caracterizarlas por debajo del 0,5%.

Formas VI

La cantidad de "formas estrelladas" perfectas es mayor cuando se usan soluciones más diluídas que la original hasta la 0,1% incluso, y disminuye rápidamente a partir de ella hasta la 0,01%.

Las características de tamaño, perfección y nitidez casi no varían hasta la 0,1%; en ella parecen aumentar, como ocurría con las formas IV, y con las soluciones de menor concentración disminuyen considerablemente.

El tiempo de aparición aumenta rápidamente recién a partir de la 0,1 %, mientras que el intervalo de evolución lo hace lentamente desde la solución al 1 %.

Si se observan las preparaciones después de las 24 horas se advierte que las obtenidas con las soluciones al 0,1 y 0,25 % han alcanzado un magnífico desarrollo, gran tamaño y perfección. En las soluciones más concentradas casi no evolucionan.

Formas VII

La abundancia, el desarrollo y la perfección de estas formas se mantienen invariables hasta con solución al 0,1%; aumentan en ella y en la 0,05% para luego decrecer.

Aparecen en todas a igual tiempo, pero con las más concentradas no evolucionan.

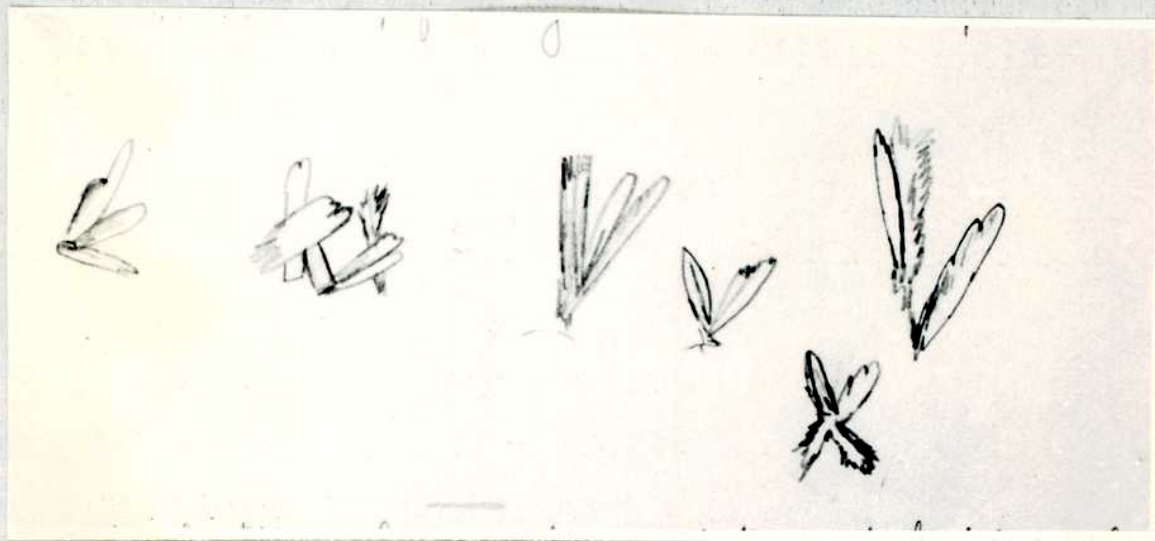
Con la solución al 0,05% llama la atención su gran desarrollo presentándose aisladas o en grupos más completos que antes, irregulares o semejantes a estrellas, muy oscuros y en gran número.

Además, en esos preparados se observan formas no vistas en los otros precipitados y que en muchos casos provienen de la evolución de las

anteriores. Parecen "hojas" terminadas en punta, con nervadura central y con bordes aserrados en los cuales aparecen a veces láminas superpuestas de igual color pero bien transparentes.

Algunas aparecen aisladas pero generalmente forman grupos de dos o cuatro.

Aumentan su tamaño, perfección y número con el tiempo.



En general el tiempo favorece el crecimiento y perfección de los precipitados obtenidos con las soluciones diluídas, pues a las 24 horas las formas aparecen nítidas y aisladas. No favorece, en cambio, su estudio en las más concentradas, pues el precipitado se complica y oscurece.

El cuadro siguiente resume los resultados:

Barbitúrico	Reactivo	Prec.	Tiempo	Evol.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. de pentob. sódico al 1%	sol. N/1 de I con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sólido	hay ppdo.	I) Inmed.	I) muy rap.	I) extr. abund.	I) peq; perf. y nít. el b. exter.
			II) "	II) 10'-15'	II) abundantis.	II) peq. y med.; nítidas
			III) "	III) 10'-15'	III) abundantis.	III) peq. y nítidas
			IV) 1'	IV) no evol.	IV) abundantes	IV) peq. y med., muy nít. y perf.
			V) 1'	V) 5'-6'	V) abundantes	V) peq. y poco nítidas
			VI) 2'-3'	VI) no evol.	VI) abundantes	VI) grandes y med. muy perf. y nít.
			VII) 2'-3'	VII) no evol.	VII) muy escasas	VII) peq. y nítidas
sol. al 0,5%		hay ppdo.	I) Inmed.	I)	I) extr. abund.	I) peq.; perf. y nít.
			II) Inmed.	II) mejor evol. 10'-15'	II) abundantis.	II) med. y grand. muy nít. y perf.
			III) "	III) casi no evol.	III) abundantis.	III) peq; muy nít. y muy perf.
			IV) 2'-5'	IV) casi no evol.	IV) reg. cant.	IV) peq. y nítidas
			V) 2'-5'	V) casi no evol.	V) reg. cant.	V) peq. y poco nítidas
			VI) 2'-3'	VI) 20'	VI) abundantis.	VI) grand. y med.; muy nít. y perf.
			VII) 2'-3'	VII) muy lenta	VII) muy escasas	VII) pequeñas

Barbitúrico	Reactivo	Prec.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
Sol. al 0,25%		hay ppdo.	I) Inmed.	I) -	I) muy abund.	I) peq; perf.; nít.
			II) "	II) 10'	II) abunda- tís.	II) med.y gr., muy nít.y perf.
			III) "	III) casi no evol.	III) reg.can- tidad	III) peq. y ní- tidos
			IV) 2'-5'	IV) 5'- 10'	IV) escasas	IV) peq. y ní- tidos
			V) -	V) -	V) -	V) -
			VI) 2'-3'	VI) 15' 30'	VI) muy abund.	VI) gr. y med.; muy nít. y perf.
			VII) 2'-3'	VII) muy lenta	VII) escasas	VII) peq. y ní- tidas
Sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) Inmed.	I) 45'- 50'	I) muy abund.	I) peq.nít. Dis- tinto asp. y forma
			II) 2'-5'	II) 15'- 30'	II) muy abun- dante	II) med. y gr. muy perf.
			III) -	-	III) -	III) -
			IV) 2'5'	IV) 5'- 10'	IV) reg.cant.	IV) peq.y med., muy nít. y perf.
			V) -	V) -	V) -	V)
			VI) 1'-2'	VI) 7'- 20'	VI) muy abun- dante	VI) gr.y med.Gran desarr. lám. an- chas = 1% muy nít. y perf.
			VII) 2'	VII) 5'- 10'	VII) abund.	VII) med. y peq. Mayor perfec.

Barbitúrico	Reactivo	Prec.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección nitidez
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) Inmed.	I) muy lenta	I) muy escasas	I) semej. al anterior
			II) 4'-10'	II)	II) escasas	II) med.y peq., nítidos, menos típicos
			III) -		III) -	III)
			IV) 10'		IV) muy escasas	IV) peq.y nítidas
			V) -		V) -	V) -
			VI) 10'	VI) 30'	VI) muy escasas	VI) peq; poco nít. y perf. Irreg.
			VII) 2'-3'	VII) 30'-45'	VII) muy abund.	VII) med. y gr. Gran nitidez y desarrollo
sol. al 0,025%		hay ppdo. poco típico	I) -			
			II) 8'-10'		II) muy escasas	II) peq; poco nít. y poco típicas
			III) -			
			IV) -			
			V) -			
			VI) 20'		VI) muy escasas	VI) semej.a anterior
			VII) 5'-8'		VII) reg. cant.	VII) peq.y med. Menor nitidez y perf.
sol. al 0,01%		hay ppdo. poco típico	I) -			
			II) -			
			III) -			
			IV) -			
			V) -			
			VI) 1 hora		VI) muy escasas	VI) muy peq.te- nues e irreg.
			VII) -			
sol. al 0,005%		NO hay ppdo.				

Uso de un exceso de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

El agregado de una cantidad excesiva de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ favorece la precipitación cuando se trabaja con soluciones diluidas del barbitúrico como las 0,05%; 0,025% y 0,01%.

Casi todas las formas típicas son más numerosas, más nítidas y de mayor desarrollo que en los correspondientes preparados anteriores y en general aparecen antes y evolucionan en menor tiempo.

Con solución al 0,1% o más concentradas esta modificación no es ventajosa y por esta razón no es aconsejable.

En el siguiente cuadro figuran los resultados:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. de Pentob. sódico al 0,1%	sol. I N/1 en presenc. exceso $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sólido	hay ppdo.	I) Inmed.	I) 3'-4'	I) Abundantís.	I) peq. y nítidas. Aspecto y dispos. típica
			II) "	II) 15'-20'	II) abund.	II) peq. y med.; poco perf.
			III) -		III) -	
			IV) 5'	IV) no evol.	IV) escasas	IV) peq. y poco nítidas
			V) -			
			VI) 5'		VI) escasas	VI) peq.; poco nít. y perf.
			VII) -	-	-	-

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección nitidez
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) Inmed. II) " III) - IV) 1'-2' V) - VI) 1'-2' VII) 40'- 50'	I) 2'-3' II) 30' IV) 10' VI) 10'	I) muy abund. II) " " III) - IV) escasas V) - VI) abund. VII) reg. cant.	I) peq.y nít.borde ext. perf. II) grand. med. y peq., nít. perf. III) - IV) peq.y med.; nít. perf. V) - VI) med.; perf., Gran desarr. VII) med.; poco perf.
sol. al 0,025%		hay ppdo.	I) - II) 5'- 15' III) - IV) 5' V) - VI) 5' VII) 10'	 IV) 20' VI) 30'	I) II) reg. cant. IV) escasas VI) reg. cantid. VII) reg. cantid.	I) II) peq. nítidos IV) peq.;nít.;perf. bien típicas VI) peq. y med.; buen desarr. VII) peq.; osc.; irregulares
sol. al 0,01%		hay ppdo.	I) - II) III) IV) 5'-6' V) VI) 25'- 30' VII) 25'	 	I) - II) reg.can- tidad III) - IV) escasas V) - VI) reg.can- tidad VII) reg.can- tidad	I) - II) peq.; poco nít. IV) peq., nít. VI) peq.y med.; poco nít. VII) peq. y med.; muy tenues
sol. al 0,005%		No hay ppdo.				

El iodo en solución normal y en presencia de sulfato de amonio sólido se comporta como un reactivo muy conveniente y sensible para la determinación de este barbitúrico en solución acuosa y alcalina, trabajando sin cobre. El uso de un exceso de la sal de amonio favorece la identificación cuando el hipnótico se halla en soluciones muy diluídas.

SOLUCION NORMAL DE IODO (CAMBIO DE MEDIO)

Si se trabaja en iguales condiciones que antes pero suprimiendo el agregado de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ se observa también la instantánea aparición de un precipitado muy abundante constituido por formas perfectamente cristalinas, de buen tamaño, muy nítidas y de rápida evolución.

En general su aspecto es semejante a algunas de las ya estudiadas, pero su forma y disposición son, en general, diferentes.

Aquí no se forman " estrías " oscuras en las líneas de frotación sino que los cristales aparecen primero distribuídos uniformemente en el borde del líquido y siguen aumentando hacia el centro.

Formas cristalinas

Formas I

Son láminas con forma de "hojas" irregulares, de color marrón claro o rojizo, muy transparentes y cuyos bordes pueden ser aserrados formando picos irregulares y de distinto tamaño o bien en parte enteros y en parte aserrados.

Crecen rápidamente, su color se acentúa con el tiempo, lo mismo que su relieve especialmente en su parte central donde se hacen opacas. Los picos del borde crecen y algunos se ramifican en pocos minutos.

Aparecen una al lado de la otra, unidas a una base común; o en

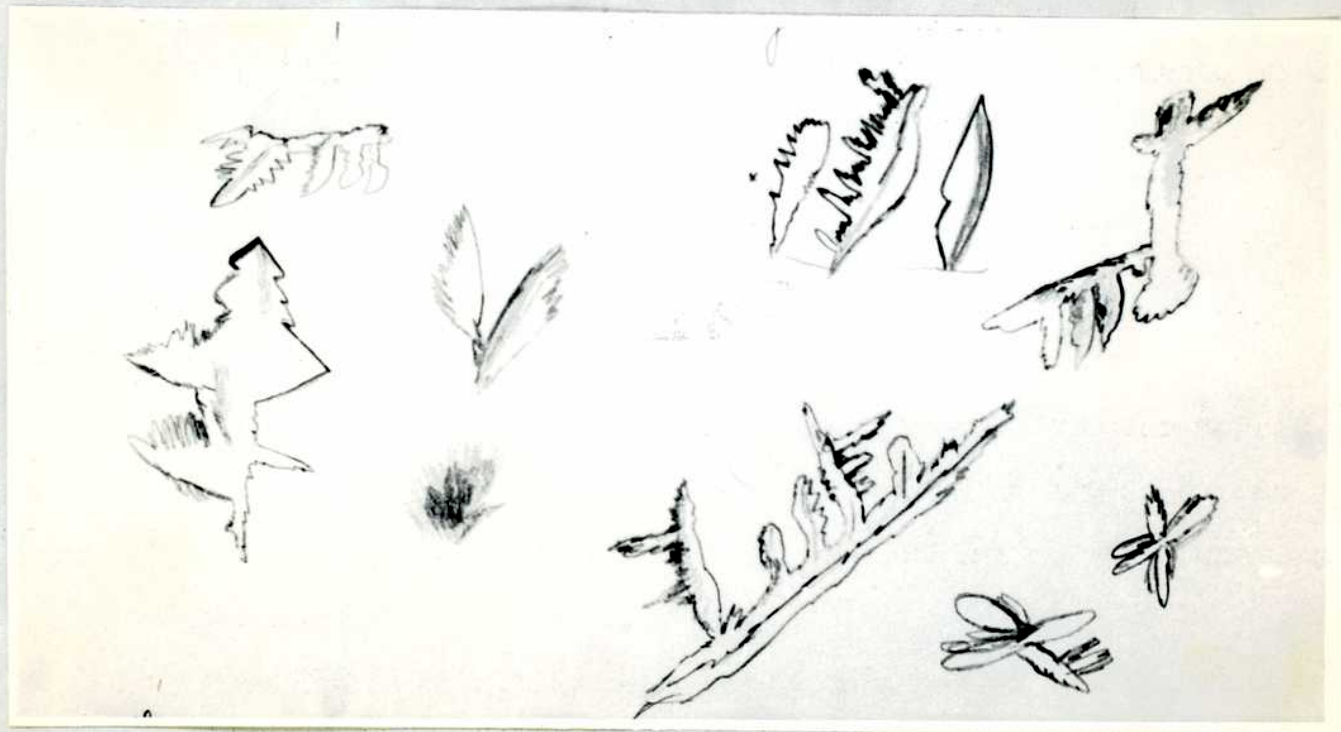
grupos de dos o bien aisladas.

A los pocos minutos ennegrecen, y sólo se distingue a veces su borde, apareciendo a su alrededor un "halo espinoso" oscuro. Algunas formas presentan este aspecto desde los primeros minutos.

En algunos preparados, especialmente al diluir se observan reuniones constituidas por 4 "hojas" dispuestas "en cruz", que con ^{el} tiempo se complican con ramificaciones laterales, o con nuevas hojas que aparecen en distinto plano.

Las formas más simples son semejantes a algunas de las llamadas formas VII en los preparados con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, especialmente con la solución al 0,05%.

Desde los primeros minutos son muy abundantes.



Formas II

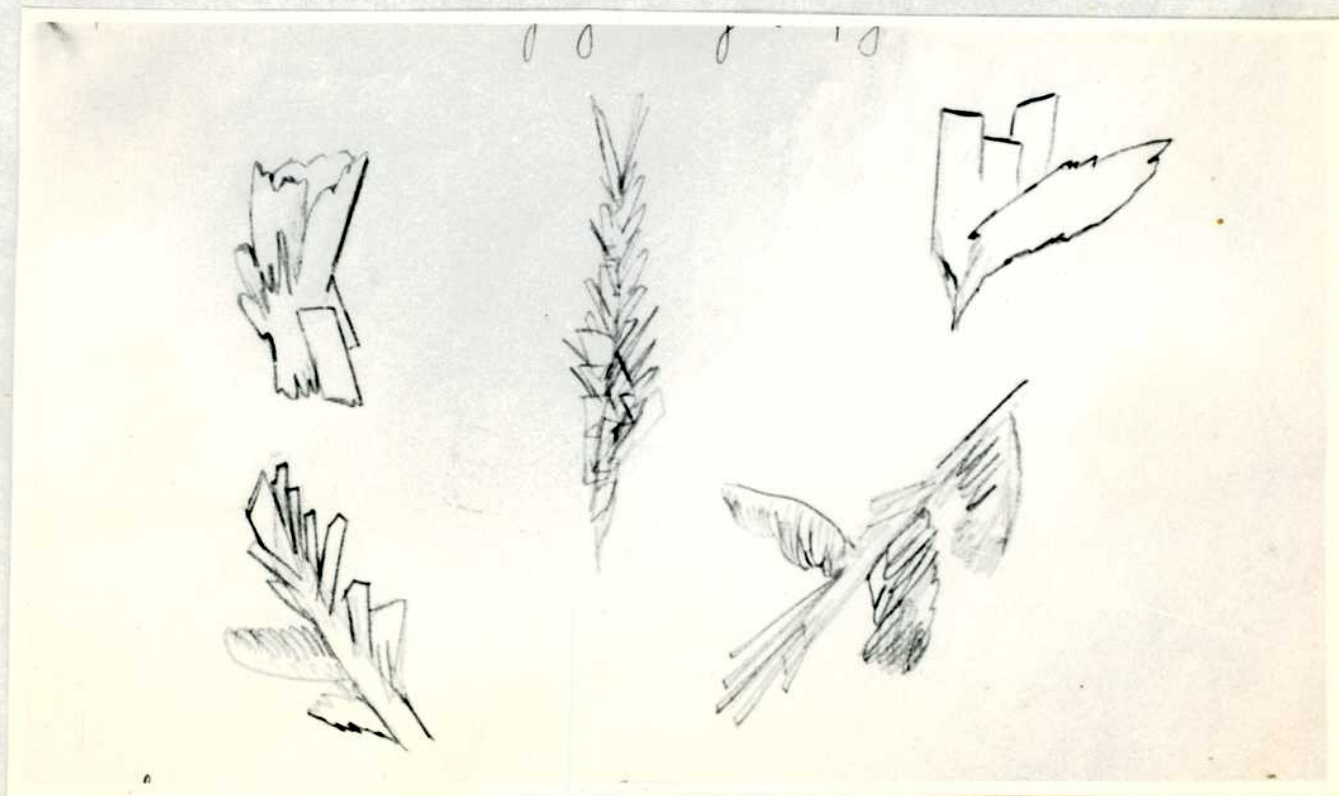
Son "grupos o reuniones irregulares" de distinta forma y buen tamaño formados por hermosas láminas cristalinas de forma prismática, de

distinto tamaño, de aspecto semejante a las formas I, pero de mayor transparencia. También están constituidos por "agujas prismáticas" de igual forma o de tipo hexagonal y mayor relieve.

Son muy abundantes, predominando las agrupaciones de tipo "arborescente". Muchas veces el eje principal parece abrirse en su extremo en un manojo de estas "agujas prismáticas", o bien ellas aparecen formando grupos pequeños y simples en el borde de la gota.

También aparecen como "ramificaciones" laterales, láminas con forma de hojas ensanchadas en su parte media, cuyo borde es en parte entero y en parte muy ondeado, con dibujos interiores que parecen dividirla en formas menores, y le dan una estructura rayada.

Los grupos son de buen tamaño desde su aparición y evolucionan rápidamente haciéndose muy grandes y complejos.



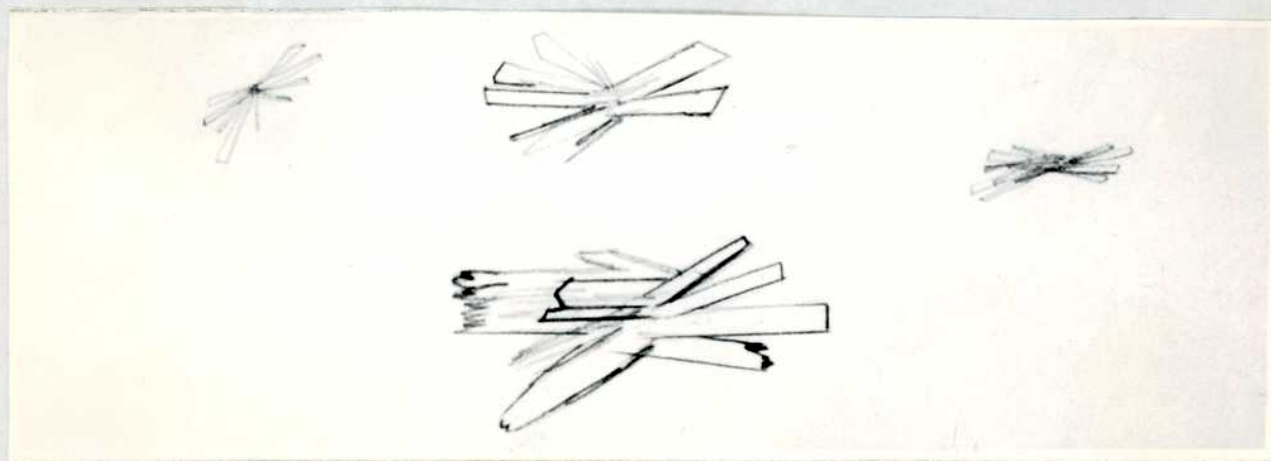
Formas III

Después de las agrupaciones anteriores aparecen más aisladas, "manojos" o reuniones de agujas prismáticas de iguales caracteres que los que presentan en los grupos II. A veces están acompañados por láminas prismáticas con forma de paralelogramos o hexágonos, de mayor ancho y transparencia.

Algunos presentan formas "estrelladas" pero en su mayoría aparecen como "haces divergentes" apretados en el centro.

Tienen aspecto y forma parecidos a las agrupaciones llamadas VI en el precipitado anterior, pero la disposición de las formas prismáticas y el tiempo que tardan en aparecer las diferencias de aquellas.

Son medianos y grandes y casi no evolucionan. Se hacen abundantes en pocos minutos.



Formas IV

Tienen igual forma, color, aspecto y disposición que los descritos como formas VII en el precipitado anterior.

Aparecen como "láminas prismáticas" transparentes e irregulares, adquiriendo en pocos minutos los caracteres citados. Algunos crecen man-

teniendo su aspecto primitivo de lámina cristalina y presentan forma prismática perfecta.

Son escasos, de tamaño pequeño o medio y aparecen en los primeros minutos.

Influencia de la dilución

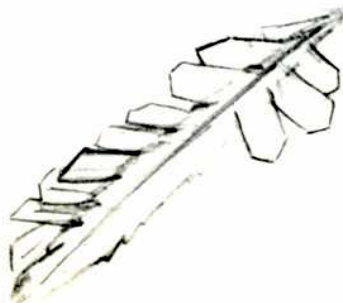
Se trabaja con solución al 0,5%; 0,1%; 0,05%; 0,01% y 0,005%, observándose las modificaciones que experimentan los distintos tipos de formas.

Formas I

La dilución disminuye ligeramente la cantidad y el tamaño, pero facilita el desarrollo y la evolución de las formas, aunque éstos son más lentos.

Con solución al 0,5% y al 0,1% aparecen muy ramificadas dando origen a enormes "masas cristalinas" marrón oscuro, opacas, sombreadas y de notorio relieve.

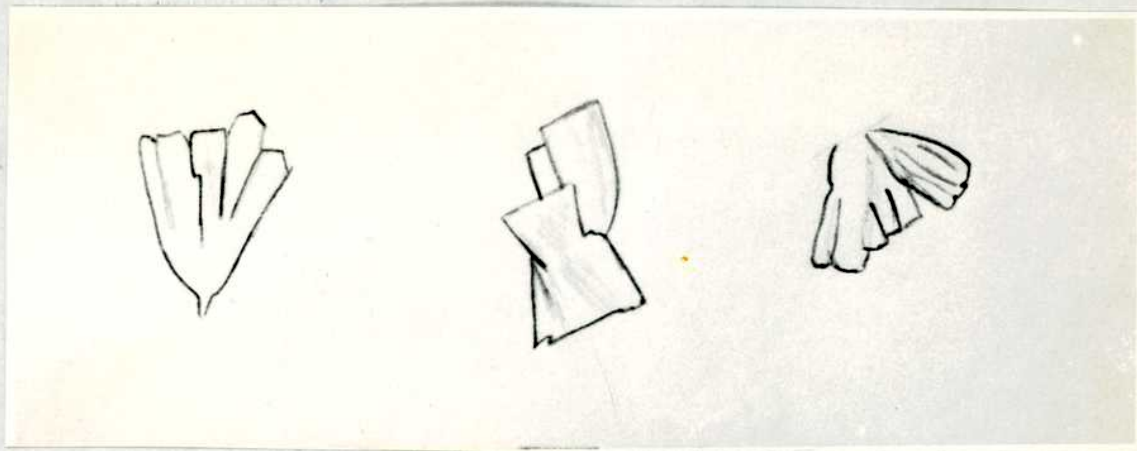
En algunos casos la "hoja" principal no se ramifica pero aparece erizada de láminas transparentes con forma de paralelogramos o con tendencia hexagonal, de aspecto semejante a las que forman las agrupaciones II y III. Se observan bien hasta total secado.



Formas II

A diferencia de lo observado en el preparado original con solución al 1%; trabajando con las más diluídas, estos grupos cristalinos aparecen con forma de "abanicos" anchos y cortos.

Los demás caracteres se conservan.



Formas III

Su número disminuye ligeramente cuando se trabaja con las soluciones más diluídas, aumenta su tiempo de aparición, mientras que su tamaño, perfección y desarrollo es igual o mayor que con solución al 1%.

Formas IV

La cantidad de estas formas es mayor cuando se usan soluciones más diluídas que la original y su tamaño, nitidez y desarrollo se mantienen constantes.

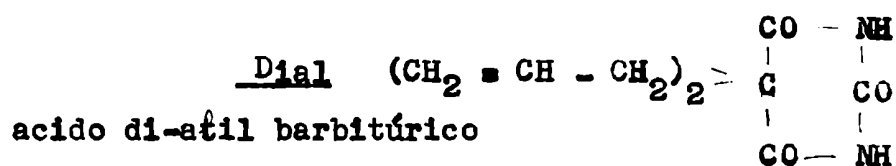
Los resultados figuran en el siguiente cuadro:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección nitidez
sol.de Pent. sód.al 1 %	sol. I N/1	hay ppdo.	I) Inmed. II) 5'-10' III) 20'-25' IV) 1'-2'	I) 15'-20' II) 20'-30' III) 20' IV) 10'-15'	I) muy abund. II) " " III) " " IV) escasos	I) grand; muy nítida y perf. II) med. y gr.; gran perf. y desarr. III) med. muy nít. y perf. IV) peq. y med.; perf.; nít.
sol. al 0,5%		hay ppdo.	I) 1'-3' II) 5'-10' III) 40' IV) 1'-2'	I) 15'y más notoria II) 20'-40' III) 15'-20' IV) 10'	I) muy abund. II) muy abund. III) " " IV) reg.cant.	I) muy gr.; muy perf., nít. y gran desarr. y ramif. II) muy gr.; gran perf., dis. y nít. III) med. y gr. muy nít. y perf. gran desarr. IV) peq. y med.; perf. nít.
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 1'-3' II) 40' III) 40'-45' IV) 5'-8'	I) 45' II) 40'-15' escasa III) 10'-15' IV) 15'-20'	I) muy abund. II) abund. III) muy abundante IV) reg.cant.	I) grand, perf. nít. Predominio formas de "4 hojas" II) med. y gr.; muy perf. y nít. Gran des. III) med. nít. perf. Buen des. IV) med. perf. nít.

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) 10'-15' II) - III) 50'- 1 hora IV) 15'	I) 45' casi no evol. IV) 15'- 20'	I) abund. II) - III) abund. IV) reg. abund.	I) med. y peq.; perf. nít. menor desarr. más simples II) - III) peq., perf. y nít. IV) med. y gr.; muy nít. y perf.
sol. al 0,01%		hay ppdo.	I) 20' II) III) 1 h. 0' IV) -	no evol. no evol.	I) muy es- cas, III) reg. cant.	I) muy peq.; nít. - III) peq. y nít. perf.
sol. al 0,05%		no hay ppdo.				

También se obtienen buenos resultados, trabajando en ausencia del $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y en iguales condiciones que antes.

III - PARTE EXPERIMENTAL



Estudio de la acción de los siguientes reactivos:

		Pág.
Acido sulfúrico	SO_4H_2 (técnica de Denigés)	66
Fosfato ácido diamónico	$\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	73
Acido acético	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	78
Nitrato de plata amoniacal	(NO_3Ag) amoniacal	81
Sulfato de cobre en etilendiamina	SO_4Cu en etilendiamina	84
Iodo en presencia de sulfato de amonio	$\text{I} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	86
Iodo	I	91

SOLUCION DE ACIDO SULFURICO AL 10 %

Se estudia la acción del reactivo empleando dial en polvo y solución acuosa del barbitúrico al 1% en medio alcalino (soluc. 2). Se trabaja según la técnica de Denigés original y modificada.

Inmediatamente se advierte un enturbiamiento originado por una "masa" de color pardo oscuro, que tiene las mismas características de constitución, aspecto y abundancia observadas cuando este reactivo actúa sobre el pentobarbital sódico, por lo que carece de especificidad.

Al mismo tiempo, mezcladas con las anteriores y en igual o distinto plano, aparecen abundantes cristales de gran tamaño y bien característicos que corresponden al dial reprecipitado.

Formas cristalinas

Formas I

El precipitado inicial evoluciona en parte igual que el obtenido con el pentobarbital sódico, pero en su mayoría lo hace en forma distinta y típica. Da origen a "masas" irregulares, compactas, de color verde rojizo oscuro y muy trabajadas en su interior. En un primer momento son amorfas, pero en pocos minutos adquieren brillo, estructura cristalina y fuerte relieve.

En la parte exterior de estas "masas" crecen "prolongaciones" que evolucionan igual que ellas y que pueden ser irregulares aunque generalmente presentan "formas prismáticas" de tipo hexagonal y rómbico, destacadas por los dibujos interiores.

Estas formas aparecen también aisladas, presentan bordes muy escalonados y enormes ramificaciones laterales bien orientadas, alcanzando gran desarrollo.

Las más simples recuerdan a "hojas" por su forma y por el brillo interior que da la impresión de nervaduras.

Las formas aisladas son más frecuentes cuando se trabaja con las soluciones de dial.

Las "masas" y las formas aisladas son muy abundantes y de gran tamaño.



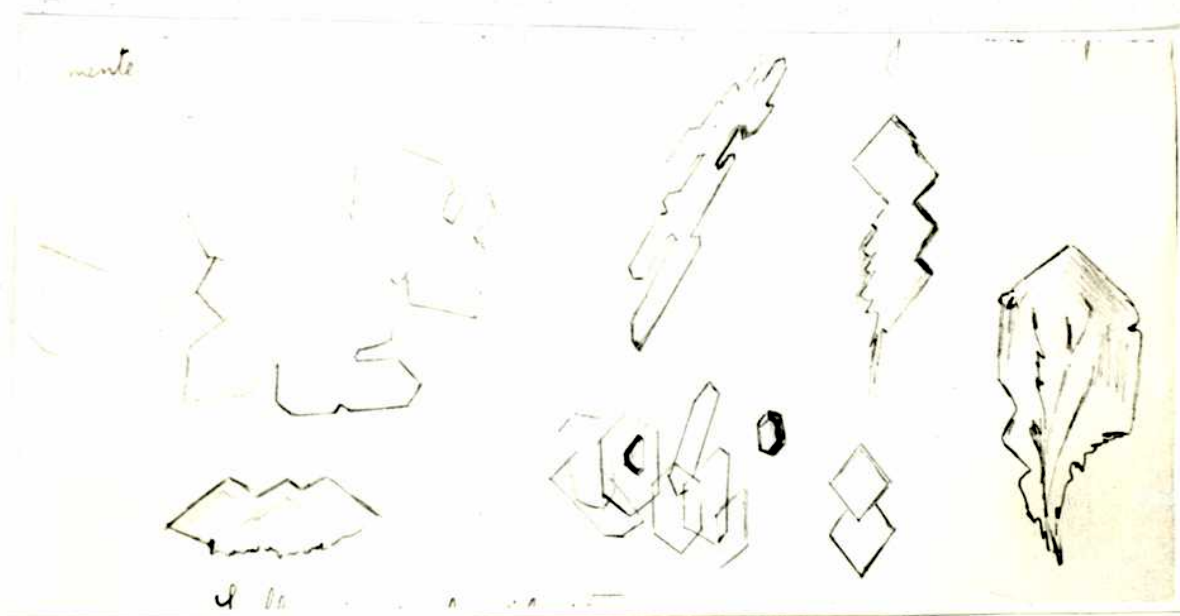
Formas II

Son agrupaciones cristalinas incoloras, de escaso relieve - a veces simples "láminas" - con bordes bien definidos geométricamente, en los que se observa tendencia hexagonal y rómbica. Aparecen en distinto plano que las anteriores, son mucho más perfectas, aunque de formas parecidas, alcanzan gran tamaño y con frecuencia crecen superpuestas.

Algunas poseen una superficie irregular y muy dibujada, están algo coloreadas y su relieve es más marcado que el resto.

También se observan "láminas" hexagonales con frecuencia regulares o a dos lados preponderantes, y de forma rómbica, simples, aisladas y en grupos muy superpuestas. Son muy perfectas, presentan iguales caracteres que las masas y adquieren a veces un marcado relieve tomando el aspecto de cuerpos poliédricos.

Son muy numerosas y aumentan de número y tamaño rápidamente.



Influencia de la dilución

Se estudia empleando soluciones alcalinas de dial (soluc. 2) al 1 %; 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01% y según la técnica de Denigés modificada.

Con la dilución disminuye muy ligeramente la abundancia, tamaño, desarrollo y variedad de los cristales típicos, aumentando paulati-

namente su tiempo de aparición. Estas variaciones son notorias al pasar de la solución al 0,1%, a la 0,05% en la cual la precipitación es lenta y poco característica.

Además, al usar las soluciones de dial, en lugar del barbitúrico sólido, deja de observarse el enturbiamiento primitivo y las reuniones de pequeñas esferas son más simples y escasas.

Los resultados obtenidos figuran a continuación:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
Dial en polvo	SO_4H_2 10%	hay ppdo.	I) Inmed. II) "	10'-20'	I) abundantísimas II) abundantísimas	I) muy gr., perf. y muy nítidas II) muy gr., perf. y nítidas
sol. al 1%		hay ppdo.	I) 1' II) 1'	10'-20' 15'-20'	I) abundantísimas II) muy abund.	I) gr., perf. muy nít. Menor nº masas II) gr., perf. y nít. Menor nº form. aisl.
sol. al 0,5%		hay ppdo.	I) 5'-20' II) 5'-10'	15'-20'	I) abundantísimas II) reg. abundanc.	I) gr., perf. muy nít. Igual variedad y des. II) gr., perf. nít. Menor varied.
sol. al 0,25%		hay ppdo.	I) 10'-20' II) 5'-10'	20'	I) muy ab. II) muy ab.	I) gr. y med., perf. muy nítidas II) med., perf. nít.

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 10'-20' II) 10'-20'	20'-30'	I) muy abundante II) abund.	I) med. perf., nít. Menor evoluc. de las masas II) med. y peq., perf. nít. Menor variedad (1)
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) - II) 50'- 1 hora		I) II) escasas	II) peq. med. muy tenues. Deformes y poco cristalinas
sol. al 0,01%		no hay ppdo.				

Nota: (1) El reactivo al cristalizar dificulta la observación y la evolución de los demás cristales.

Si se hace un estudio microscópico de las soluciones de dial empleadas puras o mezcladas con una gota de NH_3 concentrado, se observa la presencia de algunas formas semejantes a los vistas en los precipitados, pues debido a la hidrólisis que experimentan las mismas, liberan barbitúrico puro. Pero las debidas al ácido son generalmente más numerosas, más variadas, de mayor desarrollo y de aparición más rápida.

Este comportamiento de las soluciones puras de dial es semejante al observado con las de pentobarbital sódico.

Para evitar o retardar la aparición de las formas de hidrólisis se alcaliniza más el medio de las soluciones más diluidas, donde son más frecuentes. Se consigue así anularla pero en esas condiciones el ácido

sulfúrico no produce precipitación, por lo que resulta más conveniente el medio anterior.

Los resultados son los siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Resultado
soluc. de dial 0,1% en HONa 0,25%	SO_4H_2 10%	No hay ppdo
sol. de dial 0,05% en HONa 0,12%	"	No hay ppdo.

Cambio de medio

1) Para este ensayo se emplea solución de dial al 1% (sol.2) y se trabaja en iguales condiciones que antes, pero suprimiendo el uso de NH_3 .

El precipitado obtenido es menos variado, más escaso y tarda más en aparecer que el anterior. Esta variación no ofrece ventajas.

Formas I

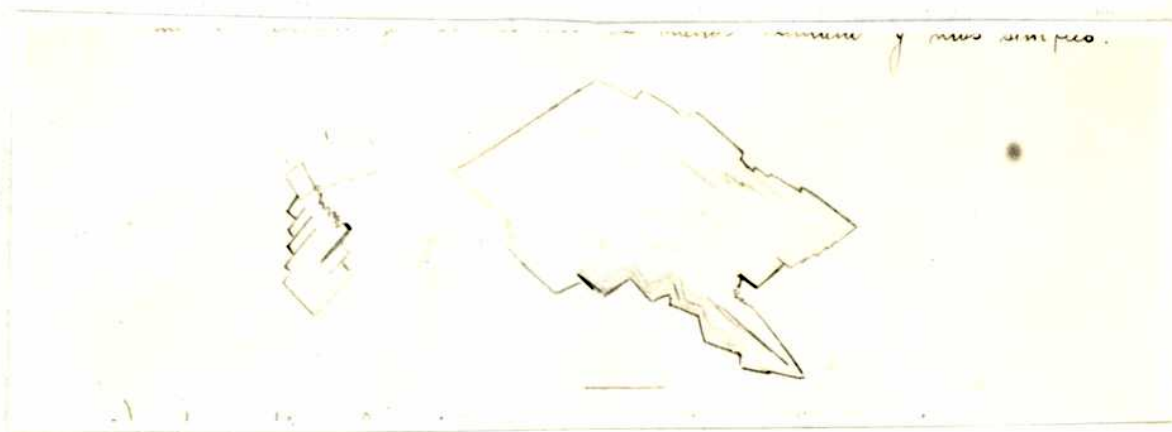
Solo se observa la fase primitiva de las masas, debido a la falta de evolución de las "esferas". Las "formas puntuales" oscuras son más nítidas, de mayor tamaño y en lugar de desaparecer se depositan sobre los cristales.

Formas II

Tienen caracteres muy semejantes a las vistas con la última dilución del barbitúrico en el medio anterior, pero su evolución es mayor. De masas tenues e irregulares se transforman en cadenas y agrupaciones de marcada tendencia rómbica, tanto o más perfectas que trabajando con

la técnica de Denigés. Presentan notorios reflejos coloreados y un rayado interior que sigue el contorno y que no se observó antes.

También aparecen formas aisladas de menor tamaño y más simples.



2) Se emplea la técnica de Denigés modificada, pero reemplazando la (sol.2) por solución acuosa de dial al 1% (sol. 3).

En estas condiciones no se puede asegurar que las formas típicas obtenidas sean debidas a la acción del SO_4H_2 , porque la solución pura de dial (ensayo en blanco) cristaliza a igual tiempo, dando abundantes cristales de igual tipo y de igual o mayor desarrollo.

Pero la solución amoniacal (obtenida por mezcla de una gota de la soluc. anterior con 1 gota de NH_3) aunque se hidroliza, permite asegurar la efectividad del reactivo, por las diferencias de cantidad, variedad y desarrollo que existen con el preparado.

Se logran buenas determinaciones, usando el SO_4H_2 al 10 % sobre el barbitúrico sólido o en soluciones acuosas (de $\text{pH} = 9$, y $\text{pH} = 7$) y empleando la técnica de Denigés original y modificada.

SOLUCIÓN SATURADA DE FOSFATO ÁCIDO DI-AMÓNICO

Se utiliza la solución alcalina de dial al 1% (sol.2), empleándose como reactivo solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$. Se trabaja sin cubre.

Aparece un precipitado instantáneo constituido por las mismas formas cristalinas observadas con el reactivo anterior, que es igualmente abundante y que evoluciona con igual rapidez.

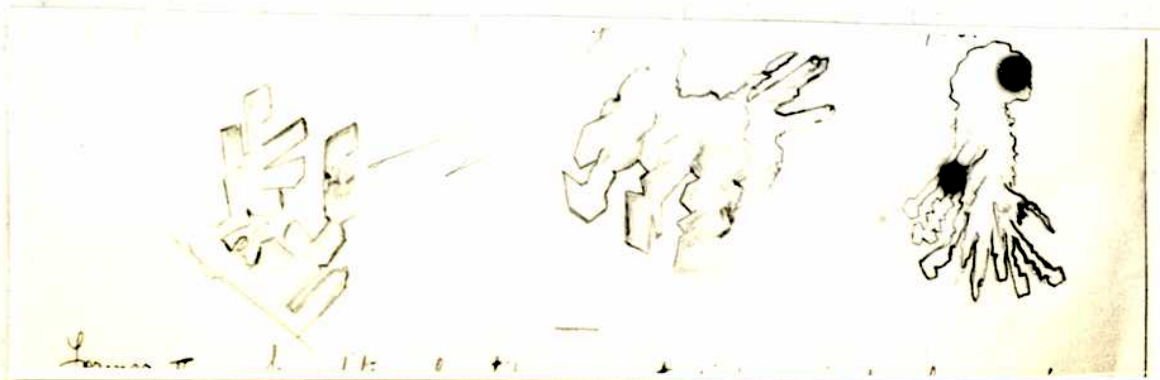
Formas cristalinas

Formas I

Las "masas" irregulares tienen igual origen que antes, aunque no se aprecia enturbiamiento, y evolucionan en la misma forma pero algo más rápidamente.

Los llamados "brazos" o "ramificaciones" aparecen aquí solamente en el contorno de esas masas, pero por los dibujos interiores se aprecian que parten del centro de las mismas, no habiéndose observado antes así.

Sus caracteres de forma, aspecto, desarrollo y abundancia son semejantes; hay iguales variedades, aunque en general son más simples.



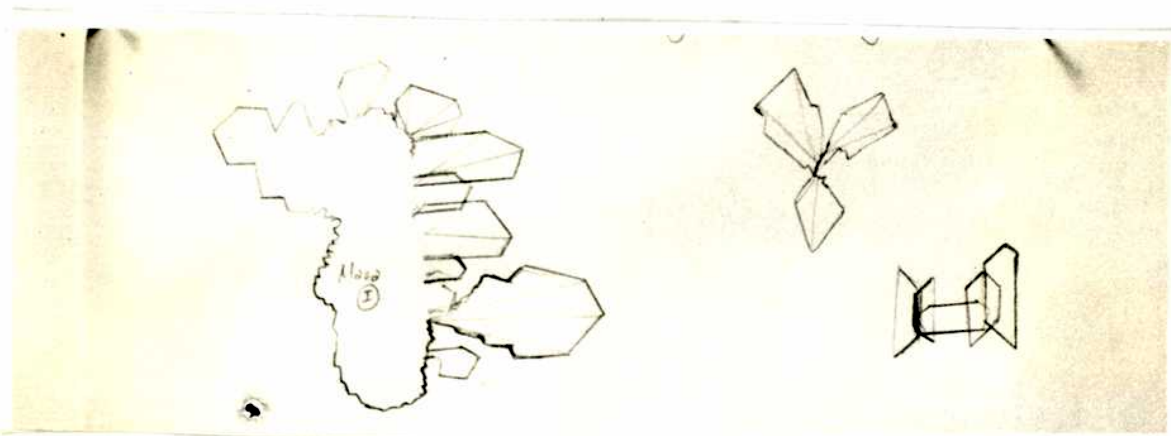
Formas II

Se repiten los tipos ya estudiados, siendo ahora más numerosas que con el reactivo anterior las formas simples de tendencia hexagonal, que pueden tener o no una prolongación o extremo más delgado. Aparecen en estos preparados casi siempre adheridos a los bordes de las masas de tipo I, próximas o superpuestas.

Todas presentan en su interior dos o tres líneas brillantes, de color verde claro y brillantes, que parten de los vértices y se unen hacia la zona más angosta.

En general son más abundantes y la superposición es más frecuente que en los preparados con SO_4H_2 al 10 %.

Todos los demás caracteres son semejantes a los ya descriptos.



Influencia de la dilución

Para determinarla se emplean iguales soluciones que con el reactivo anterior, siendo semejantes los resultados. La mayor diferencia es la ausencia del precipitado con la solución al 0,05% y la menor abundan-

cia y variedad del mismo con la solución al 0,1 %, aunque no hay dificultad para la caracterización.

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol.(2) Dial 1%	sol.satur. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	hay ppdo.	I) Inmed. II) "	5'-10 5'-10	I) abundantísimas II) extraord. abund.	I) muy grandes, perf. muy nít. II) muy gr., perf y nítidas
sol, de Dial 0,5% (2)	sol.satur. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	hay ppdo.	I) 2'-3' II) 2'-3'	10'-20'	I) muy abundante II) abundantísimas	I) grandes, perf., nít. Igual desarr. y varied. II) muy gr., perf. nít. Igual var. Menor superpos.
sol. al P, 25%		hay ppdo.	I) 2'-3' II) 2'-3'	10'-20'	I) muy abundante II) abundantísimas	I) gr. muy perf. y nít. Gran desarr II) muy gr. perf. nít. Igual gran superpos. y desarrollo
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 2'-3' II) 2'-3'	10'-20'	I) escasas. Las esferas dificultan el estudio II) abundantes	I) Solo masas poco nít. y cristal. Menor evoluc. II) gr., perf. menos nít. Varied. y desarr. semej.
sol. al 0,05%		no hay ppdo.				

Cambio de técnica

Técnica con cobre

Comparando los resultados obtenidos cuando se trabaja en iguales condiciones que antes, pero con esta técnica, se deduce que ésta es menos ventajosa porque el precipitado es más escaso, de menor desarrollo y tarda más en aparecer.

Además la rápida cristalización del reactivo puro dificulta la observación de las formas precipitadas.

Variación de la concentración del reactivo

1) Uso de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ sólido

Si se introduce un cristal de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ en la gota de solución de dial al 1% (sol. 2), la precipitación es más lenta, pero las formas cristalinas típicas son también abundantes, siendo igual o mayor su desarrollo, variedad y perfección desde el punto de vista cristalino.

2) Uso de solución de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 5%

Como empleando solución saturada del reactivo la cristalización del mismo, aunque lenta, dificulta la observación del precipitado, se hicieron algunos ensayos con solución más diluída, con el objeto de retardarla más.

Pero debido a la menor concentración la precipitación aunque típica es escasa, más lenta, y las formas menos variadas y desarrolladas y de menor evolución.

Estos resultados se obtuvieron trabajando con las soluciones de dial al 1% y al 0,5 %.

Es un reactivo muy recomendable en solución saturada o al estado sólido, para identificar al barbatúrico en soluciones acuosas, (de pH entre 7 y 9,) y empleando la técnica sin cobre.

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 6 %

Se trabaja con solución de dial al 1% (soluc.2) y solución de ácido acético como reactivo y con cobre.

Se observa un precipitado constituido por las mismas formas obtenidas trabajando con los dos reactivos anteriores, salvo ligeras diferencias, de abundancia semejante, pero cuya aparición y evolución son algo más lentas.

Formas cristalinas

Formas I

Los escasos grupos de pequeñas "esferas" apenas se modifican, apareciendo más opacas y más unidas, en reuniones que podrían considerarse como la fase más primitiva de las "masas" típicas. Estas faltan en estos preparados.

Las formas aisladas tienen caracteres semejantes a las vistas con la técnica de Denigés, aunque de menor desarrollo y abundancia.

Formas II

Aparecen todas las variedades ya descriptas, siendo más numerosas en general las "masas" y las formas aisladas de notorio relieve y muy dibujadas y coloreadas en su interior. Lo mismo ocurre con los cristales perfectos con aspecto de cuerpos poliédricos.

Influencia de la dilución

Se emplean soluciones al 1%; 0,5%; 0,25% y 0,1% y se comprueba que la dilución determina tan ligeras variaciones como las observadas con la técnica de Denigés.

Los resultados son los siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Precipit.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol.de dial al 1% (sol.2)	CH ₃ -COOH al 6%	hay ppdo.	I) 1'-4' II) 5'-10'	I) 15'-20' II)15'-20'	I) muy abund. II)muy abund.	I) med.,perf. nítidas II)muy gr.perf. nít. No superposición
0,5%		hay ppdo.	I) 2'-4' II) 2'-10'	I) 15'-20' II)20-40 '	I) muy abund. II)muy abund.	I) gr. y med. perf. nít. II) muy gr., perf. y nít.
0,25%		hay ppdo.	I) 10'-15' II) 20'-25'	I) 15'-20' II)20'-40'	I) abundante II)abundante	I) med.y peq. perf.nít.Igual desarrollo II) gr.y med.; perf. nít.

Las formas cristalinas típicas observadas con solución al 0,1% no pueden considerarse precipitadas por el reactivo, si se tiene en cuenta la capacidad de hidrólisis de la solución pura en iguales condiciones.

De modo que el uso de este ácido, como reactivo, es recomendable sólo con las soluciones más concentradas del dial, porque al diluir su efecto es semejante al de la hidrólisis espontánea. Se repite el fenómeno observado con el Pentobarbital sódico.

Para inhibirla se varió el medio en igual forma que trabajando con SO₄H₂ y se obtuvieron iguales resultados:

Barbitúrico	Reactivo	Precipitación
soluc.de dial 0,1% en HONa al 0,25%	CH ₃ -COOH 6%	No hay precipitado
soluc.de dial 0,1% en HONa 0,125%	"	No hay precipitado

Cambio de técnica

Técnica sin cobre

Haciendo un estudio comparativo se advierte que la precipitación es más rápida y las formas cristalinas típicas son más numerosas, siendo mayor su desarrollo y evolución.

Además se observan las masas de tipo I, que faltaban con la técnica ya descripta, con caracteres semejantes a los conocidos, pero de más lenta evolución que usando SO_4H_2 al 10 % o solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

Se trata de un reactivo que usado en solución al 6 % permite obtener buenos resultados sólo trabajando con soluciones concentradas del barbitúrico, en medio alcalino o neutro, y de preferencia sin cobre.

SOLUCION DE NITRATO DE PLATA AMONIACAL AL 5%

Se estudia la acción del reactivo sobre la solución de dial al 1% (sol. 2) trabajando con cobre.

En el líquido exterior al cobre se observan en un primer momento "masas amorfas" de color parduzco y verdoso, de estructura indefinida y que desarrollan en distintos planos. En su mayor ^{parte} sirven de fondo a las formas cristalinas típicas que precipitan pocos segundos después, aunque en general éstas desarrollan bajo cobre.

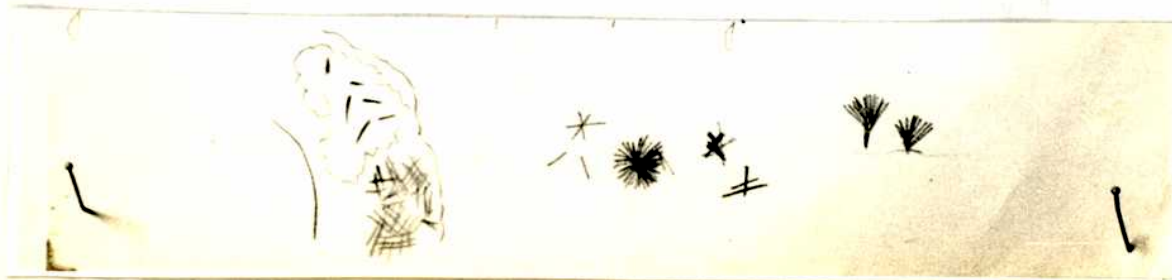
Formas cristalinas

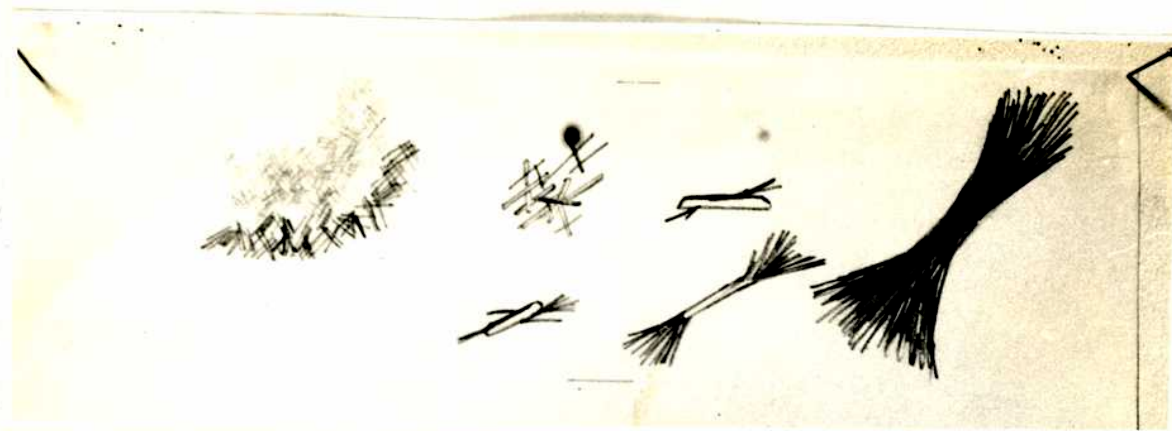
Son cristales con forma de "agujas", que pueden ser finas o gruesas, de tamaño medio y pequeñas, de color negro, brillantes y de notorio aspecto cristalino.

Aparecen aisladas o muy entrecruzadas en todo sentido formando "guardas" dispuestas en forma concéntrica, que a los pocos minutos se hacen complicadas e irreconocibles. También se agrupan formando "estrellas", "cruces" y "abrojos" de estructura semejante a los anteriores, o bien se disponen como pequeños "penachos" y "haces" divergentes.

Algunas son de color pardo o verdoso claro, menos perfectas y sin brillo y a veces evolucionan adquiriendo el aspecto de las primeras.

Se observan además "agujas prismáticas" incoloras, brillantes, de bordes geométricos perfectos, alto relieve y notorios reflejos coloreados. Se disponen en grupos análogos a los anteriores y a veces junto a ellos, pero generalmente crecen en un plano superior y son menos numerosos.





Influencia de la dilución

Se hacen ensayos con las soluciones de dial al 1%; 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01%.

La dilución del barbitúrico casi no produce variaciones en la abundancia, desarrollo, perfección y evolución de las formas cristalinas; ni en sus tiempos de aparición y evolución hasta con solución al 0,1%. Con solución al 0,05% no es posible la identificación.

Los resultados son los siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol.dial al 1% (sol.2)	NO ₃ Ag amoniacal al 5%	hay ppdo.	Inmediat.	muy rápida	abundantísima	Todos los tipos. Grand. muy perf. y nít. Gran superpos. y desarr.
sol.al 0,5%		hay ppdo.	1'-10'	"	abundantísima	Grand. muy perf. y nít. Igual variedad y desarr.
sol.al 0,25%		hay ppdo.	1'-10'	"	abundantísima	Grandes, muy perf. y nítidas

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. al 0,1%		hay ppdo.	5'-20'	muy rápida	abundante	Medianos, perfectos, nítidos, Menor superposición
sol. al 0,05%		hay ppdo.	50'-1 h.	No evoluciona	muy escaso	Solo fondo amorfo y agujas finas, pequeñas poco nítidas
sol. al 0,01%		no hay ppdo.				

Cambio de técnica

1) Técnica sin cobre

a) Trabajando con esta técnica el precipitado es tan extraordinariamente abundante y de tan rápida evolución que a los pocos minutos, todo el preparado es una masa indescifrable de agujas típicas.

Casi no se observan las agrupaciones anteriores, ni las formas prismáticas perfectas y la evolución es muy limitada.

El estudio de los cristales es más difícil y la técnica menos conveniente.

b) y modificación de la temperatura

Si se mezclan las gotas con una varilla de vidrio y se calienta un minuto sobre el baño maría, el aspecto del preparado es muy semejante al anterior, aunque su desarrollo es todavía más rápido y el borde exterior ennegrece inmediatamente.

Se obtienen muy buenos resultados, usando este reactivo en solución al 5% y trabajando con cobre y en medios acuosos ligeramente alcalinos (pH entre 7-9).

SOLUCION DE SULFATO DE COBRE EN ETILENDIAMINA

Se coloca un cristal de dial en el margen de una gota de reactivo, observándose al microscopio, sin cubre.

Según Wagenaar (32) debe obtenerse un precipitado constituido por suaves y hermosos cristales rectangulares, pero si bien éstos aparecen en los preparados estudiados no sirven para caracterizar al barbitúrico, pues también se observan en los ensayos en blanco correspondientes.

En algunos casos se forman más rápidamente en presencia del barbitúrico pero como la diferencia no es constante no puede tenerse en cuenta.

Se hicieron numerosos ensayos variando la preparación del reactivo y su concentración, sin conseguir precipitación.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Precipitación
Dial, sólido	sol. sat. de SO_4Cu en etilendiamina pura (9)	No hay precipitado
"	sol. acuosa SO_4Cu al 5% más etilend. pura (10)	No hay precipitado
"	sol. acuosa SO_4Cu al 5% más soluc. etilend. 5% (11)	No hay precipitado
"	sol. sat. de SO_4Cu más soluc. etilend. 5% (12) (I)	No hay precipitado
"	sol. sat. de SO_4Cu más etilend. pura (13) (II)	No hay precipitado

- Nota: (I) No conviene su uso porque al añadir la etilendiamina se forma un precipitado cristalino. Son formas prismáticas de tipo "paralelogramo" y "acicular", de color celeste y alto relieve. Esto dificulta el estudio del preparado.
- (II) En este caso el precipitado formado al añadir la etilendiamina aparece como una masa grumosa celeste, que parece estar constituida por pequeños cristales deformes.

Cambio de técnica

Con agitación

El cristal de dial se deshace mediante varilla de vidrio, con la cual se agita todo el preparado. No presenta ventajas sobre la anterior pues sólo se facilita la cristalización del reactivo.

Barbitúrico	Reactivo	Precipitación
Dial sólido	soluc.acuosa SO_4Cu 5% más etilend. al 5%	No hay precipitado

Variación de la concentración del producto

Uso del dial en solución

Se reemplaza el cristal de barbitúrico por la solución de dial al 1% (soluc.2). No se obtiene precipitado.

Con este reactivo no se consigue identificar al dial, en las condiciones ensayadas.

SOLUCION NORMAL DE IODO EN PRESENCIA DE SULFATO DE AMONIO SOLIDO AL 5%

Una gota de la solución alcalina de dial al 1% (soluc.2) se mezcla con una gota de solución I N/1, añadiéndose enseguida una gota de solución de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ al 5%, y previa agitación se hace la observación microscópica sin cubre.

De inmediato aparecen en el borde del líquido las pequeñas "esferas" refringentes ya descriptas, que evolucionan en igual forma, pero que son ahora de color anaranjado fuerte o marrón claro. También las acompañan pero en otro plano, formas puntuales oscuras. Ambas se multiplican muy rápidamente en toda la gota.

A los pocos minutos se observan junto a ellas las primeras formas cristalinas.

Formas cristalinas

Formas I

Son "prismas" rectos, sin forma geométrica definida de extremos aguzados, redondeados o ramificados, de color pardo claro, rojizo y verdoso, transparentes y de escaso relieve.

Pueden ser finos como "agujas" o bien anchos y gruesos semejantes a "hojas" simples, presentando en su interior otros menores muy superpuestos. Así aparecen por lo general al final de su evolución.

Aumentan rápidamente de número y tamaño, haciéndose grandes y abundantes.

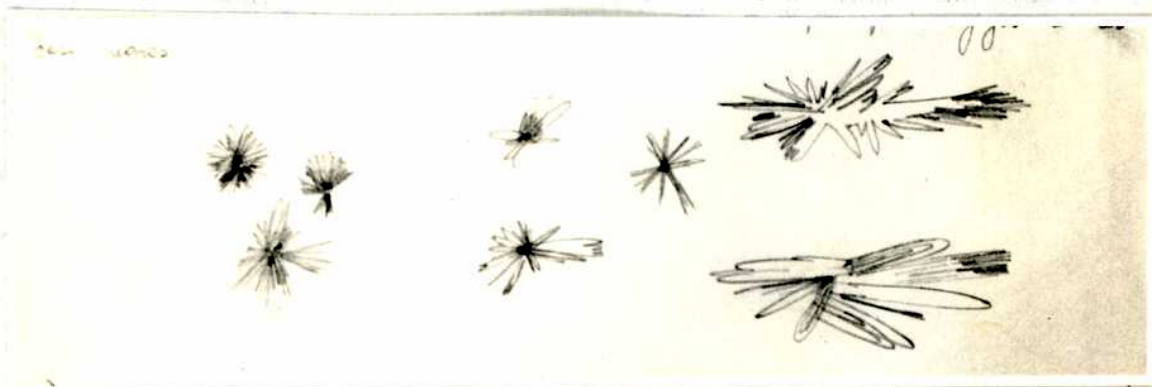
Se presentan 1) Aislados

man y uscos

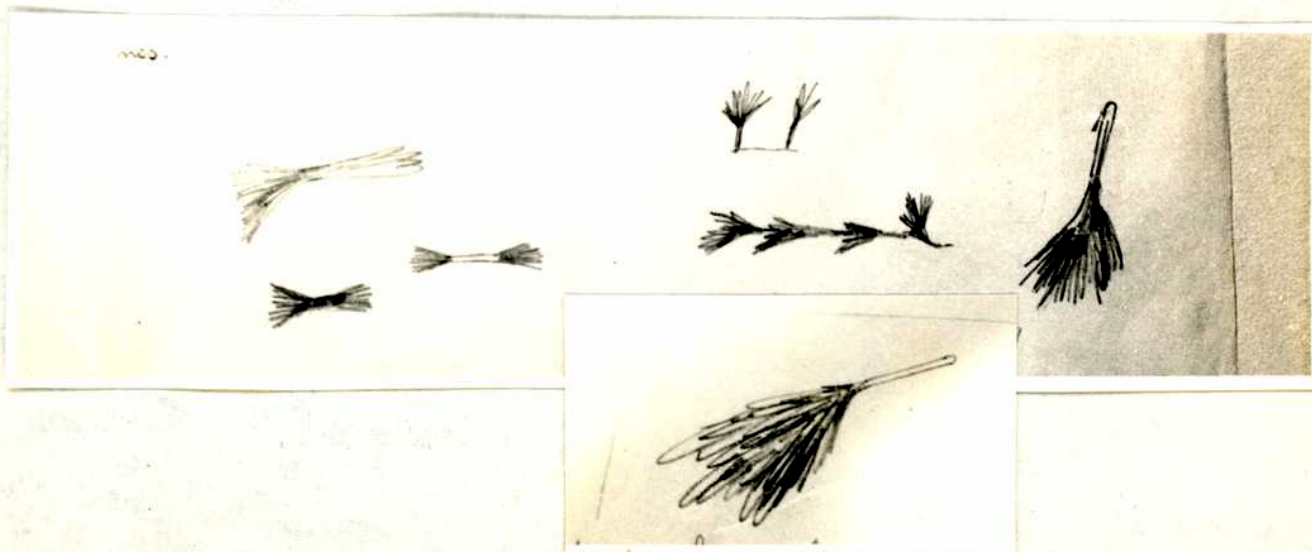


2) Agrupados dando:

- a) Formas estrelladas: en general irregulares y conjuntos redondeados parecidos a "abrojos"; éstos últimos constituidos casi exclusivamente por finas "agujas" a veces casi negras.



- b) Haces y penachos: de la zona central delgada de los "haces" parten las formas "prismáticas típicas superpuestas y con ramificaciones laterales, en forma de grupos de agujas finas y oscuras. Los "plumeros" o "penachos" crecen con frecuencia unidos formando cadenas.



- c) Agrupaciones arborescentes sin forma definida; de gran desarrollo



Influencia de la dilución

Para hacer los ensayos se emplean soluciones de dial al 1%; 0,5%, 0,1%, 0,05% y 0,01%.

La dilución disminuye paulatinamente la abundancia, el desarrollo y la variedad de las agrupaciones cristalinas y retarda la aparición del precipitado. Estas variaciones son más notorias con la solución al 0,1% que es la última en la que se observan formas típicas.

Lo dicho se detalla en el siguiente cuadro:

Barbitúrico	Reactivo	Precipit.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. de dial 1% (sol. 2)	I N/1 con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ al 5%	hay ppdo.	1' - 3'	30' - 40'	muy abund.	Grandes, perf. y nít. Muy buen desarr.
sol. al 0,5%	"	hay ppdo.	5' - 6'	30' - 40'	muy abund.	Grandes, perf. y nít. Menor desarrollo
sol. al 0,1%	"	hay ppdo.	10'	1 h - 1 h 30'	muy escaso	Medianos y grandes, perf.. Menor nitidez, variedad y desarr. (1)
sol. al 0,05%	"	no hay ppdo. cristalino	15%		muy escaso	Solo peq. esferas" no espec., muy tenues

Nota (1) La enorme cantidad y tamaño de los cristales de Bouchardat dificultan la observación. Hay también abundantes cristales resultado de la acción del $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y el I N/1.

Varación de la concentración del $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

1) Uso de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sólido

Se reemplaza la gota de solución de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ por un gramo de la sal que se deshace con varilla de vidrio.

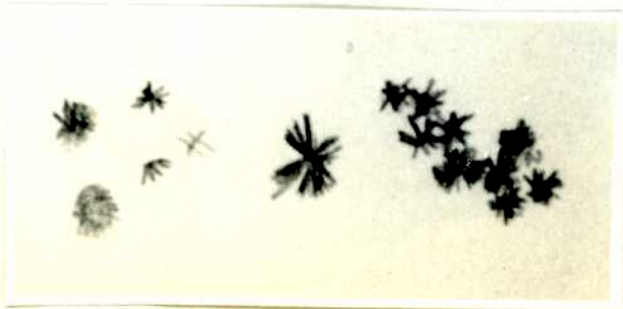
La cristalización es ahora más rápida y las formas cristalinas son más abundantes y están más superpuestas y agrupadas, aunque su desarrollo final es menor que antes. Evolucionan y se multiplican en menor tiempo y presentan algunas variaciones, pues aparecen abundantes cristales en forma de "agujas" finas, pequeñas, negras, que se presentan.

1) Aisladas o muy entrecruzadas formando una maraña:



2) Agrupadas dando formas semejantes a

"Abrojos" o "erizos" pequeños, que primero se presentan aislados y que a los pocos minutos se reúnen en grupos irregulares y cadenas muy tupidas a veces irreconocibles, las cuales se forman de preferencia en las zonas de frotación o agitación. Ahora son las formas predominantes mientras que en los preparados anteriores sólo se observaron algunas veces pero en mucho menor número y aisladas.



Las formas "estrelladas" y las agrupaciones descriptas antes son más simples, de menor tamaño y menos numerosas que antes.

2) Uso de solución saturada de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

En este caso aparece también inmediatamente un precipitado que llega a ser tanto o más abundante que el obtenido con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ al 5% y en menor tiempo.

La enorme cantidad de "esferas" y su gran superposición (mayor que la observada antes) produce un enturbiamiento del líquido no apreciado en los casos ya vistos.

Las formas cristalinas son semejantes predominando las agrupaciones llamadas a en los cuales las formas prismáticas son generalmente anchas, simples, no superpuestas y más encorvadas que antes.

Los "haces" son muy escasos.

El uso de esta elevada concentración de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ es un inconveniente porque el exceso de "esferitas" y los abundantes cristales debidos al reactivo puro, dificultan el estudio de los cristales típicos.

Influencia de la dilución

Es semejante al observado con solución de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ al 5%, persistiendo además con las soluciones más diluidas: 0,1 %; 0,05% las ventajas e inconvenientes citados recién para la solución al 1%.

Además no se consigue aumentar la sensibilidad.

Empleando el I N/1 en presencia de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sólido o en solución al 5%; en medio alcalino o neutro y sin cobre, se consigue una fácil determinación.

SOLUCION NORMAL DE IODO (Cambio de medio)

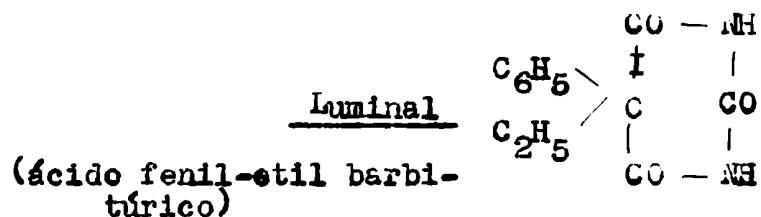
Ensayos sin $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.

Cuando el I en solución N/1 actúa en el medio alcalino ($\text{pH} = 9$) dado por la solución del barbitúrico, lo único que aparecen son las "granulaciones amorfas" no específicas en gran cantidad.

Se hicieron ensayos con solución al 1% y al 0,1% y no se obtuvo precipitado cristalino.

En estas condiciones no es efectivo.

IV PARTE EXPERIMENTAL



Estudio de la acción de los siguientes reactivos:

	Pág.
Acido sulfúrico SO_4H_2 (técnica de Denigés)	92
Fosfato ácido diamónico $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	98
Acido acético $\text{CH}_3\text{-COOH}$	109
Acetato de níquel amoniacal $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}$ amoniacal	116
Ferricianuros complejos de plomo $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2\text{.NO}_3$	118
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_3(\text{AcO}_2)\text{.5H}_2\text{O} + 0,2\text{AcOH}$	120
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{NH}_4\text{Pb.AcOH}$	120
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_2\text{NO}_3$ al 5% + 0,2% AcOH + 0,2% AcO (NH ₄)	120
Ferricianuro de potasio $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$	120

SOLUCION DE
ACIDO SULFURICO AL 10%

Se trabaja según la técnica de Denigés original y modificada.

Apenas difundido el SO_4H_2 aparece un enturbiamiento ya observado cuando se trabaja en iguales condiciones con otros barbitúricos (dial y pentobarbital) y que presenta igual color y aspecto.

Junto a estas formas inestables y no específicas, precipitan los cristales típicos de luminal, que el reactivo libera de su solución alcalina.

Formas cristalinas

Formas I. Las primitivas "granulaciones amorfas" evolucionan en forma semejante a la vista trabajando con el dial, pero las masas que originan no llegan a serrtan cristalinas, ni presentan relieve, notándose en ella las "esferas" unidas y opacas.

En la parte exterior de las "masas" nacen "prolongaciones" finas, irregulares, a su vez muy ramificadas, que en algunos casos al crecer adquieren "formas prismáticas" no bien definidas y se hacen más oscuros, brillantes y cristalinas que el resto.

Son muy abundantes y evolucionan rápidamente. Raras veces aparecen aisladas o en pequeños grupos, siendo entonces de reducido tamaño y generalmente de tendencia hexagonal.

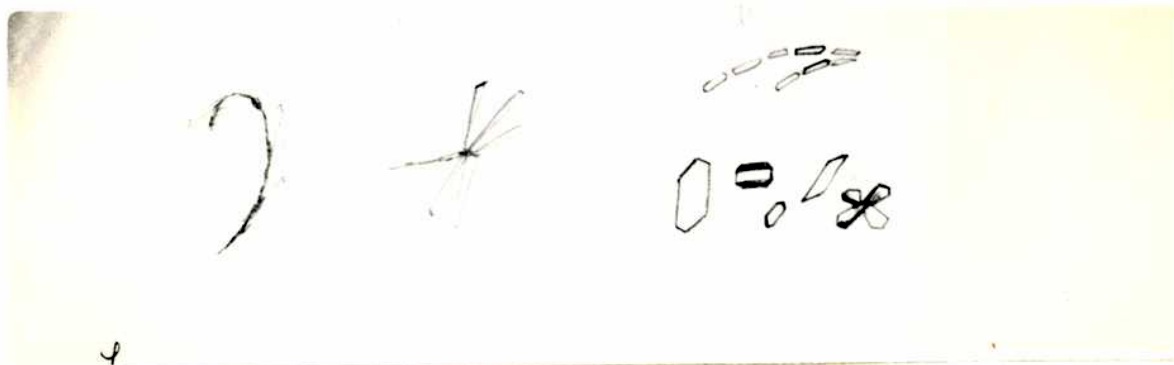


Formas II

Son "láminas prismáticas" de contornos geométricos nítidos en su mayoría con forma de hexágonos alargados o modificados y paralelogramos. Son incoloras, transparentes y aparecen aisladas o agrupadas pero sin superponerse.

También se observan "agujas" prismáticas, de iguales caracteres, dispuestos en grupos muy simples o que parten de las ramificaciones de tipo I.

Son poco numerosas y de escaso desarrollo y evolución.



Formas III

Son "agrupaciones" cristalinas semejantes a "abrojos" constituidos por "agujas" finas, rígidas de color marrón; y por "agujas prismáticas" de tipo paralelográmico y con los caracteres descritos para las formas II (tipo I). Parten del centro y crecen en todas direcciones extraordinariamente superpuestas.

Más raramente las "agujas" se agrupan en forma de haces típicos. También se observan formas redondeadas que parecen formarse a partir de pequeños trozos de la masa parda y amorfa original y que flotan en el líquido.

Son más claras que las anteriores, de estructura más homogénea

y menos cristalina y a veces están formadas por reuniones de formas semejantes a "plumas". Sobre ellas aparecen con frecuencia pequeñas agujas oscuras y rígidas como espinas, de modo que al evolucionar pueden hacerse semejantes a los "abrojos" (tipo 2).

Pueden presentarse además como "formas arborescentes" o grandes "penachos", que en algunos casos provienen de los anteriores.

Evolucionan rápidamente en número y tamaño, siendo muy abundantes desde los primeros minutos.



Influencia de la dilución

Se hacen ensayos con las soluciones de luminal (soluc. 1) al 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01 empleando la técnica de Denigés modificada.

Al diluir decrece lentamente la abundancia del precipitado cuyo tiempo de aparición y evolución aumenta especialmente desde la 0,1%, siendo menor el desarrollo y variedad de las formas cristalinas.

Estas variaciones se aprecian mejor en las soluciones más diluí-

das.

Al reemplazar el barbitúrico en polvo por sus soluciones en medio alcalino, deja de observarse el enturbiamiento inicial; y a partir de la solución al 0,1% no aparecen las formas I típicas. Se observa solamente una masa o guarda homogénea muy tenue como formada por un punteado finísimo pardo claro, con algunos puntos y esferitas más brillantes y visibles.

Recién a las 24 horas presenta aspecto compacto o espinoso con las más concentradas.

Producto	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
Luminal en polvo	SO_4H_2 al 10%	hay ppdo.	I) 1'-2'	15'-20'	I) muy ab.	I) grand.,perf. regular; muy nít.
			II) 2'-3'	15'-20'	II) reg.cantidad	II) med.y peq.; perf.nít.
			III) 1'-2'	10'-15'	III) abundantis.	III) grand.,perfect.nít. Todos los tipos
sol. al 0,5% (sol.1)		hay ppdo.	I) 5'-10'	15'-20'	I) abund.	I) grand.,igual perf. y nít.
			II) 5'-10'		II) escas. reg.cant.	II) med.y peq. perf.,nít. Menor variedad
			III) 10'-15'		III) muy abund.	III) med.y peq. nít. Menor variedad.
sol. al 0,25%		hay ppdo.	I) 10'		I) reg. cant.	I) grand.y med. perf.nít. Menor evol.y nít.de masas
			II) 15'		II) reg. cant.	II) med.y peq.; perf. nít.
			III) 15'		III) abundantes	III) med., perf. nítidas

Producto	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 10'	lenta y escasa	I) muy esc.	I) Falta la masa típica. Alg. forma aislada
			II) 50'- 1 h		II) muy esc.	II) peq.; perf. nít.
			III) 50'- 1 h		III) reg. cantidad	III) peq.; poco perf. y tenues Menor evol.(1)
sol. al 0,05%		hay ppdo	I) 20'- 35'	lenta y escasa	I) escasas	I) Igual que el anterior
			II) 1h- 1h 10'		II) escasas	II) peq., perf. nít.
			III) 1h- 10'		III) reg. cantidad	III) peq.; nít.; perf.
sol. al 0,01%		No hay ppdo. típico				Solo "puntos" y "esferas" no específicas; muy tenues

Nota (1) El reactivo al cristalizar dificulta la observación del precipitado típico.

El estudio microscópico de las soluciones puras de luminal demuestra que casi no presentan hidrólisis; observándose como resultado de ella, sólo algunas de las "granulaciones" amorfas no típicas, ni específicas, que aclaran y desaparecen con el tiempo.

Cambio de medio

Se emplea la solución de luminal al 0,05% (sol. 2) y trabajando en iguales condiciones que antes se obtiene un precipitado constituido por los mismos tipos de formas. La precipitación es más lenta pero tanto o más abundante y las formas tal vez más desarrolladas y perfectas.

Las masas de "puntos" no específicas no puede asegurarse que sean debidas a la acción del reactivo porque aparecen también en el ensayo en blanco correspondiente (soluc. al 0,05 % pura).

Cambio de técnica

Si se redisuelve el precipitado, obtenido con la técnica original de Denigés, con una gota de NH_3 concentrado, y se añade nuevamente SO_4H_2 , se forma un precipitado de iguales características que el primero, pero de aparición más tardía, debido posiblemente al exceso de NH_3 .

Este reactivo es muy eficaz cuando se lo aplica en solución al 10% y de acuerdo a la técnica de Denigés o su modificación.

SOLUCION SATURADA DE FOSFATO ACIDO DIAMONICO

Se utiliza como reactivo una solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ que actúa sobre la solución de Luminal al 0,5% (sol. 1). Se trabaja con cobre y en las condiciones conocidas.

Se obtiene un precipitado integrado por los mismos tipos de formas descriptos al trabajar con la técnica de Denigés, pero de aparición más rápida, más abundante y de mejor desarrollo. No se aprecia turbidez a simple vista.

Formas cristalinas

Formas I

Las "masas" no adquieren aspecto cristalino y aparecen generalmente en el borde de la gota. Sirven de base a ramificaciones semejantes a las ya estudiadas pero más perfectas.

Aparecen además "formas prismáticas" aisladas de mayor desarrollo y perfección que las vistas en los preparados con SO_4H_2 ; más cristalinas, con notorio brillo y relieve y dibujos coloreados en su interior.

Presentan ahora forma geométrica bien definida, de hexágonos modificados a un lado mayor o de paralelogramos, con bordes muy escalonados de igual tendencia.

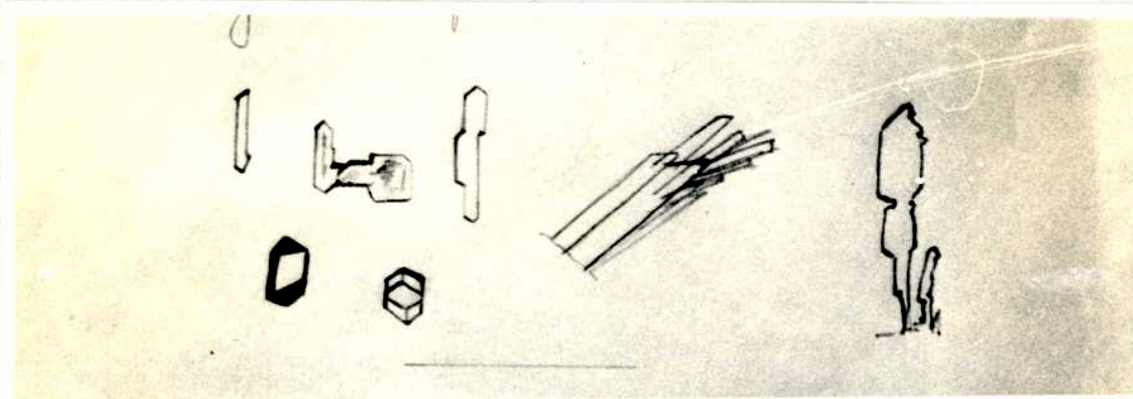
Generalmente se agrupan en cadenas dando formas complejas, a veces de tipo "arborescente", que al evolucionar demuestra estar constituido por una sucesión de prismas perfectos.



Formas II

Sólo se diferencian de las estudiadas en que algunas de ellas, por su mayor evolución adquieren rápidamente alto relieve, intenso brillo y presentan dibujos interiores, siendo, sin embargo, su estructura muy distinta a las formas I.

Aparecen en mayor número que con el reactivo anterior.



Formas III

Se repiten los tipos ya estudiados con caracteres semejantes, aunque en general son más escasos y de menor tamaño.

Las masas de tipo I no adquieren aspecto espinoso.

Influencia de la dilución

Para estudiarla se emplean las mismas soluciones usadas con el reactivo anterior y se advierten variaciones semejantes a las anotadas en aquel caso, según se observa en el siguiente cuadro:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. de luminal al 0,5% (sol. 1)	sol. saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	hay ppdo.	I) 2'-5' II) 2'-3' III) 2'-5'	10'-20' 10'-20' 10'-20'	I) muy ab. II) muy ab. III) reg. cant.	I) grand, muy perf., nít. II) med. y peq.; muy perf. y nít. III) med., perf. nít. (1)
sol. al 0,25%	soluc. sat. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	hay ppdo.	I) 5'-10' II) 20'-25' III) 20'	20'-30'	I) abund. II) abund. III) reg. cant.	I) med., perf.; menor nít. II) med. y peq.; perf.; poco nít. III) med.; perf. nítidas
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 5'-10' II) 1h 10'-20' III) 1h 10'	30'-40'	I) reg. cant. <u>No típicas</u> II) reg. abund. III) reg. cant.	I) <u>Faltan formas típicas.</u> Solo "esferas" y puntos no espec. II) Solo "agujas" med.; tenues III) peq.; perf. tenues. Tipo 2
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) 5'-10' II) 1h-30' III) 1h 20'-40'	I) no evol. muy lenta	I) reg. cant. II) reg. cant. III) escasas	I) Igual que la anter. II) med. y peq.; tenues. Igual variedad que la anterior III) peq.; tenues. Igual tipo
sol. al 0,01%		hay ppdo.	I) 30' II) - III) 1h 40'		I) muy esc. II) - III) muy esc.	I) Semejante. Menos nít. II) - III) muy peq. y tenues
sol. al 0,005%		no hay ppdo.				

Nota (1) Los cristales de reactivo puro que aparecen entre 10' y 20' cubren las formas precipitadas y hacen casi imposible la observación después de ese tiempo.

Con respecto a la hidrólisis de las soluciones alcalinas puras de Luminol p uede repetirse lo dicho con el reactivo anterior.

Cambio de técnica

Técnica sin cobre

Para estudiar su influencia se emplean las soluciones de Luminol al 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05%; 0,01% y 0,005% y se comparan los resultados con los obtenidos en los correspondientes preparados hechos usando cobre.

Esta técnica resulta ser en general algo menos ventajosa que la anterior, pues es menor la abundancia, variedad, desarrollo y nitidez de las formas cristalinas, especialmente trabajando con las soluciones muy diluídas.

Además la cristalización del reactivo puro dificulta más que antes la observación de los cristales.

Influencia de la dilución

La dilución determina en general las mismas variaciones que usando cobre.

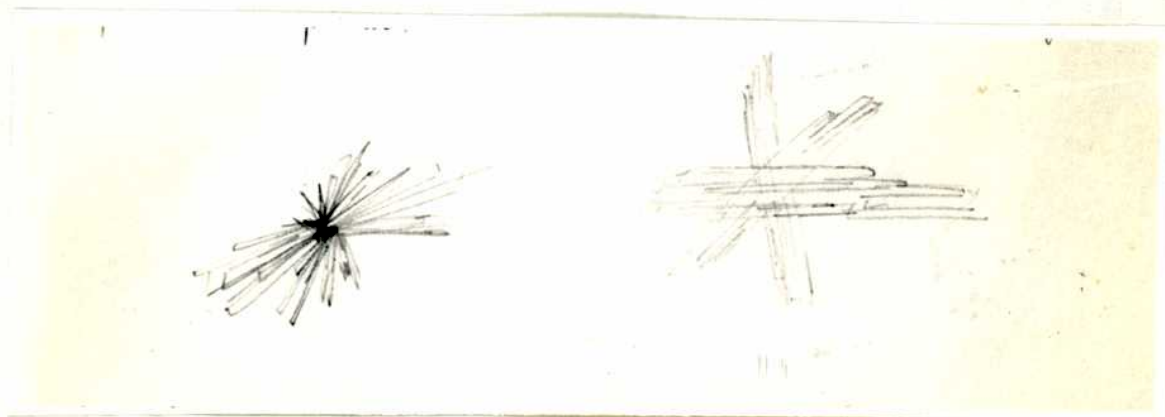
Los resultados se resumen así:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
soluc. de Luminal al 0,5%	sol. sat. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	hay ppdo.	I) Inmed. II) 1'-3' III) 15'-20'	15'-20'	I) muy ab. II) " " III) reg.ab.	I) grand., muy perf y muy nit. II) med. y peq.; muy perf. Alto relieve III) grand., perf. nit.
soluc. al 0,1%		hay ppdo.	I) 5'-10' II) 1h10' III) 1h10'		II) reg. cant. II) muy esc. III) muy esc.	I) <u>Faltan f. típicas.</u> Solo masas "esferas" y "puntos" II) muy peq. tenues. Solo "agujas" III) peq. muy tenue. Tipo 2
soluc. al 0,05%		hay ppdo	I) 5'-10' II) - III) 1h30'		I) esc. reg. II) - III) muy esc.	I) Igual que la anter. Más tenue II) - III) muy peq. y tenues. Tipo 2
soluc. al 0,01%		hay ppdo.	I) 1h 30' II) - 1h 40'		I) escasas II) - III) muy escasas	I) Apenas identificable - III) muy peq. y muy tenues
soluc. al 0,005%		no hay ppdo.				

Influencia de la variación de concentración del reactivo

1) Uso de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ sólido

Si se coloca un cristal de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ en el borde de una gota de la solución de luminal al 0,5% (sol. 1), el precipitado obtenido es menos abundante, variado y perfecto que el ya estudiado y tarda más en aparecer. Sólo las formas III alcanzan un notable desarrollo, apareciendo las "agujas" prismáticas que lo forman, muy superpuestas en distintos planos. Esta superposición también se observa en otros cristales parecidos a "láminas" muy transparentes divididas en su interior en formas semejantes a agujas prismáticas planas.



2) Uso de soluciones más diluidas de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$

Como al usar solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ éste al cristalizar dificulta el estudio del precipitado de luminal; se hacen ensayos con soluciones de menor concentración: a media (1/2) saturación; a 1/4 de saturación; al 5%, 2,5%; 1% y 0,05% y se estudia el efecto de esa dilución trabajando sin cobre.

La dilución del reactivo hasta 1 % retarda muy ligeramente la aparición del precipitado y casi no modifica la cantidad y desarrollo de las formas cristalinas, no dependiendo el predominio de uno u otro tipo

de la concentración del reactivo.

Comparando con los preparados hechos con solución saturada, se advierte que el uso de reactivo más diluido es tanto o más conveniente porque los cristales del $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ no molestan, y el precipitado mantiene sus características, observándose además un mayor desarrollo y número de las formas III.

En cambio el empleo de reactivo en solución al 1% o más diluidas no conviene porque el precipitado es escaso, menos desarrollado y variado, y tarda más en cristalizar y evolucionar.

Los resultados son los siguientes:

Producto	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. al 0,5%	$\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ sólido	hay ppdo.	I) 2'-10'	15'-20'	I) reg.cant.	I) med.y peq.; reg.perfec. Faltan ramif.
			II) 7'-8'	10'-15'	II) reg.cant	II) grand y med. muy perf.,nít.
			III) 7'-8'	10'-15'	III)muy ab.	III) muy gr., perf. y nít. Gran superp.
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ a 1/2 satur.	hay ppdo.	I) 5'-10'	15'-20'	I) muy ab.	I) med. muy perf y nít.
			II) 4'-5'	5'-10'	II)muy ab.	II) gr. y med. muy perf.,nít. Gran relieve
			III) 10'-15'	10'-15'	III)muy ab.	III) grand,muy perf. y nít.
	sol.de $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2$ a 1/4 satur.	hay ppdo.	I) 2'-5'		I) abund.	I) med.,perf. y nít.
			II) 10'-15%		II) "	II) grand.perf. nít. Grup."agu- jas"
			III) 10'		III) muy abund.	III) muy gr.y perf. Extr.de- sarr.y superp.

Produc- to	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfec- ción, nitidez
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 5%	hay ppdo.	I) 10'-20' II) 20' III) 20'- 25'	más lenta	I) muy ab. II) abund. III) muy abund.	I) med.; muy nít. y perf. II) med.; perf. y nít. III) gr. muy perf. y nít.
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 2,5%	hay ppdo.	I) 10'-20' II) 15'- 20' III) 20'- 25'		I) muy ab. II) muy abund. III) muy abund.	I) gr. y med. muy perf. y nít. II) med., perf. muy nít. III) muy gr., muy perf. Gran de- sarr. = 1/4
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 1 %	hay ppdo.	I) 10'- 20' II) 1h. III) 20'- 30'	más lenta y escasa (1 h.)	I) reg. can- tidad = II) reg. can- tidad = III) reg. cantid.	I) peq., finas. Me- nor perf. Masas no evoluc. II) med., perf. muy nít. "Agu- jas" en grupos III) grand., perf. y nít.
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 0,1%	hay ppdo.	I) 50'- 1 h. II) - III) -		I) muy es- casas	I) muy peq.; di- fícil identif. "Esferas" muy inestables, no típicas
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 0,05%	no hay ppdo.				

Cambio de técnica

Técnica con cobre

Se estudia su influencia empleando algunas de las soluciones de reactivo usadas con la técnica anterior y comparando ambos resultados.

Se observa que empleando reactivo al 5% y al 2,5% casi no hay diferencia, en cambio la precipitación es más rápida y más abundante con las demás diluciones, siendo mayor la variedad, desarrollo y perfección de algunas formas, especialmente con solución de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 0,1 % con la cual es posible una perfecta identificación.

Se advierte también un aumento de la sensibilidad, de manera que esta técnica presenta ventajas sobre la anterior.

El predominio de uno u otro tipo cristalino es independiente de la técnica.

La dilución del reactivo determina iguales variaciones que con la técnica sin cobre.

Estos resultados se detallan a continuación:

Producto	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección y nitidez
sol. de Luminal 0,5% (sol.1)	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 5%	hay ppdo.	I) 15' II) 20' III) 15'-20'		I) muy ab. II) muy ab. III) abund.	I) gr., perf., nít. No masas grumosas II) gr. muy perf. y nít. Alto relieve III) gr. muy perf. y nít.

Produc- to	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfec- ción y nitidez
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 2,5%	hay ppdo.	I) 10'-15' II) 10'-20' III) 10'- 20'		I) muy ab. II) muy ab. III) muy abund.	I) gr. muy perf. y nít. II) med. y gr., muy perf. y nít. Al- to relieve III) enormes, muy perf. y cristal.
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 1 %	hay ppdo.	I) 20'-25' II) 10'-20' III) 15'- 20'		I) abund. II) muy abund. III) muy abund.	I) gr. y med. muy perf. y nít. Al- to relieve II) med., muy perf. y nít. Alto re- lieve III) gr., perf. y nít.
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 0,1%	hay ppdo.	I) 20'-25' II) 25'-30' III) 30'-3 35'		I) reg. cant. II) abund. III) muy abund.	I) med. y peq. irreg. nít. No forma crist. perf. II) med. y peq. muy perf. y nít. III) med. y peq. muy perf. y nít.
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 0,05%	hay ppdo.	I) 1 hora II) - III) -		I) muy escas.	I) Casi no crist. "Esf." y puntos <u>no típicos</u> ines- tables.
	sol. de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 0,01	no hay ppdo.				

Otro ensayo

Se hacen preparados con la solución alcalina de luminal al 0,05% y solución de reactivo al 2,5%, para ver si al retardarse la cristalización del reactivo puro en relación a la solución saturada se facilita la precipitación del barbitúrico.

La modificación no es favorable.

Es muy recomendable para hacer una rápida y segura identificación del barbitúrico el uso de esta sal en solución al 2,5% o más concentrada pero sin llegar a la saturación. Conviene trabajar con cubre y en medios ligeramente alcalinos ($\text{pH} = 8 - 9$).

SOLUCION DE ACIDO ACETICO al 6%

Se utiliza para los ensayos la solución de luminal al 0,5% (sol. 1), siendo el reactivo una solución de ácido acético al 6%. Se trabaja con cobre y en las condiciones conocidas.

Las formas cristalinas precipitadas son análogas a las observadas trabajando con los dos reactivos anteriores, el tiempo de cristalización es menor y su cantidad y desarrollo mayores que con el SO_4H_2 al 10 %, más semejantes a las observadas con el $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

No se produce turbidez.

Formas cristalinas

Formas I

Las "granulaciones amorfas" no específicas, las "masas" y las formas prismáticas típicas ofrecen iguales caracteres de forma, tamaño y estructura que trabajando con la solución saturada de fosfato, presentando ahora las ramificaciones de las "masas" igual desarrollo y evolución que las formas aisladas.

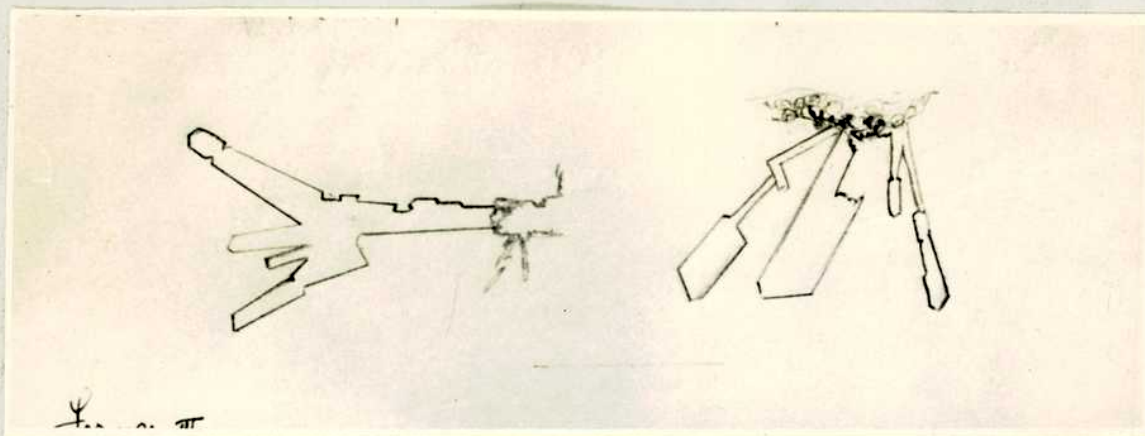
Formas II

Casi no ofrecen diferencias con los ya estudiados, salvo que aparecen con mayor frecuencia junto a las ramificaciones de tipo I, a partir de la misma "masa grumosa" o de alguna de ellas.

Se ramifican lateralmente y presentan mayor desarrollo que antes alcanzando algunas, al igual que usando $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ como reactivo, gran relieve y perfección.

Las "agujas prismáticas" y las "láminas" muy divididas en su interior aparecen en grupos de gran perfección y tamaño.

Son tan abundantes como^{en} el precipitado obtenido con la solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ pero más numerosas que usando SO_4H_2 al 10 %.



Formas III

Dentro de las variedades descritas cuando se trabajó con SO_4H_2 al 10 %, se advierte aquí un notorio predominio del tipo 1, siendo estos "erizos" de mayor desarrollo en los distintos planos y de mayor tamaño que antes. Se asemejan a los obtenidos usando $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ sólido.

También es frecuente que las "masas" de tipo I presenten el aspecto "espinoso" ya explicado.

Influencia de la dilución

Empleando las soluciones de luminal al 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01% se deduce que la dilución del barbitúrico determina variaciones semejantes a las anotadas, trabajando con los dos reactivos anteriores.

La identificación es difícil más allá del 0,1%.

También puede repetirse lo expresado al hablar de la hidrólisis de las soluciones puras de luminal.

En el cuadro se detallan los resultados:

Produc- to	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfec- ción, nitidez
sol.de luminal al 0,5% (sol.1)	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ al 6%	hay ppdo.	I) 30"-1' II) 1'-2' III) 30"	I) 10'-15' II) 10' III)	I) muy ab. II)muy ab. III) reg. cant -ab.	I) muy gr., muy perf. y nít. II) muy gr.,muy perf.y nít.Gran desarr. Alto re- lieve III) gr. muy perf. y crist.
sol. al 0,25%		hay ppdo.	I) 30"-5' II) 5'-6' III) 30"- 5'	10'-15'	I) muy ab. II)muy ab. III) abund.	I) gr. muy perf. y nít. II) gr.muy perf. y crist. Gran desarr. y superp. III) gr. muy perf. y crist.
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 2'-15' II) 15'- 20' III) 3'- 15'		I) reg. cant. II) escas. III) esca- sas	I) med.;menor perf.y nít. Me- nor variedad II) med.y peq.; perf.,nít.Me- nor desarr. III) med. y peq. perf. nít.
sol. al ,05%		hay ppdo.	I) 8'- 10' II) 10'- 20' III)10'- 20'	no evo- luc.	I) muy es- casas II) muy es- casas III) muy escasas	I) <u>Faltan formas típicas. "Esfe- ras" sin evol.</u> II) med.; poco perf.y tenues. Solo "agujas" prism. III) peq. tenues
sol. al 0,01%		no hay ppdo.				

Cambio de técnica

1) Técnica sin cobre

Se hacen preparados con las mismas soluciones de luminal y al comparar los caracteres de los precipitados obtenidos usando cobre, se advierten en general diferencias semejantes a las descritas en igual caso con el reactivo anterior ($\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$); más notorias también con las soluciones menos concentradas.

Además tienden a ser más numerosas que con cobre las "ramificaciones cristalinas de tipo I y II, las cuales dan origen a su vez a otras más finas y sin forma geométrica definida, que se extienden rápidamente por toda la gota.

Son más escasas, en cambio, las formas aisladas y los "cuerpos poliédricos" de alto relieve.



Influencia de la dilución

En cuanto a la dilución del producto su efecto es más o menos el mismo, aunque algo más notorio.

Las observaciones realizadas figuran a continuación:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Abundancia	Tamaño, perfección y nitidez
sol.de Luminal al 0,5% (sol.1)	sol.de CH_3COOH Al 6%	hay ppdo.	I) 30"-2' II) 30"-2' III) 2'-5'	I) abundantísimo II) muy abundante III) reg. cantidad	I) muy grande, muy perf. y nít. II) muy grande, muy perf. y nít. Gran desarr. III) muy gr. perf., bien crist. Gran superpos. y desarrollo
sol. al 0,25%		hay ppdo.	I) 30"-2' II) 30"-2' III) 2'-5'	I) abundant. II) muy abund. III) escasa reg.	I) grand. perf. nítidas II) grand. perf. nítidas III) medianos, perf. nítidos
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 20'-25' II) 15'-20' III) 15'-20'	I) escasas II) reg. cantidad III) esc. regular	I) <u>No hay formas típicas específicas.</u> Grupos de "esferas" sin evoluc. II) grand. y med. perf. nít. "Agujas" en grupos III) med., perf. nít.
sol. al 0,05%		no hay ppdo.			

2) Técnica sin cobre y agitando con varilla

Un ligero ensayo demuestra que no presenta ventajas sobre la técnica de simple contacto.

Influencia de la variación de concentración del reactivo

El empleo de reactivo más concentrado es conveniente pues aumenta gradualmente la cantidad, variedad, y desarrollo de las formas cristalinas que alcanzan también gran perfección y relieve en menos tiempo.

La dilución del acético origina una variación en sentido contrario no resultando su uso - en soluciones de menor concentración que el 1%.

Los resultados se detallan en el cuadro:

Barbitúrico	Reactivo	Precipit.	Tiempo	Abundancia	Tamaño, perfección y nitidez
sol. de Luminal al 0,5%	CH ₃ COOH al 50%	hay ppdo.	I) Inmed.	I) muy abund.	I) muy gr. muy perf. y nítidas
			II) 30"-2'	II) muy abund.	II) muy gr.; muy perf. y nít. Muy superpuestas. Alto relieve
			III) 2'-3'	III) abund.	III) muy gr., perf. y crist. Gran desarr.
	CH ₃ COOH al 12%	hay ppdo.	I) Inmedt.	I) muy abund.	I) muy gr. muy perf. y nít.
			II) 1'-2'	II) muy abund.	II) muy gr. muy perf. y nít.
			III) 2'-3'	III) abund.	III) muy gr., perf. y crist.
	CH ₃ COOH al 1%	hay ppdo.	I) 2'-5'	I) muy abund.	I) gr. y med.; perf. y nít. Escasa evolución de "esfera"
			II) 4'-10'	II) abund.	II) med.; perf.; nít. Escaso relieve
			III) 10'-15'	III) reg. cantidad	III) grandes, perf. y nít.
	CH ₃ COOH al 0,1%	hay ppdo.	I) 20'-30' II) - III) -	I) reg. cant.	I) med. y peq. menor perf. y nitidez

Influencia del cambio de medio

Se trabaja en un medio amoniacal obtenido según la técnica de Denigés modificada, pero reemplazando el SO_4H_2 al 10 % por el $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ al 6 %.

La precipitación es mucho más lenta, más escasa y menos variada que en el medio anterior y que en el caso del SO_4H_2 al 10 %.

Cambio de técnica

Técnica con cobre

Es igualmente lenta y menos abundante.

Es aconsejable este reactivo en solución al 6% o más concentrado (no más del 50%), trabajando sobre soluciones ligeramente alcalinas y usando cobre en las observaciones microscópicas.

SOLUCION DE ACETATO DE NIQUEL AMONIACAL AL 5%

Se colocan sobre el porta unos miligramos de luminal en polvo y una gota de la solución amoniacal de acetato de níquel al 5 %, advirtiéndose después de mezclar y agitar con una varilla de vidrio, intenso enturbiamiento, más notorio en las líneas de frotación.

Observando al microscopio, sin cubre y en las condiciones conocidas se comprueba que es debido a la presencia de un precipitado cristalino muy abundante y de muy rápida evolución.

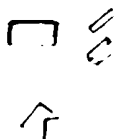
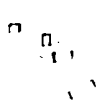
Formas cristalinas

El precipitado está constituido por pequeños rectángulos, en general planos, incoloros, transparentes, dispuestos en grupos o guardas muy superpuestos, o bien próximos. Algunos delgados como "agujas" forman masas muy tupidas.

Los más aislados son de mayor tamaño y perfección, presentan intenso brillo y alto relieve.

Muchos de ellos son deformes o imperfectos, de bordes quebrados, extremos aguzados, sin una forma geométrica definida y lo mismo que los anteriores se reúnen, a veces, en grupos pequeños, que en algunos casos presentan forma de roseta o estrella.

En las zonas de fricción aparecen "estriás" oscuras, coloreadas, brillantes, constituidas por una superposición tan extraordinaria de pequeños cristales, que es imposible su identificación.



Uso de soluciones de Luminal

1) Uso de solución alcalina de Luminal (sol. 1)

Si se sustituye el barbitúrico en polvo por una gota de solución alcalina de Luminal al 0,5%, empleando igual técnica no se forma el precipitado.

2) Uso de solución acuosa de Luminal al 0,5% (sol. 2)

Con esta solución no se obtienen resultados positivos.

3) Uso de solución alcohólica de Luminal.

Se trabaja en iguales condiciones con solución de Luminal al 0,5% en alcohol al 50%, con igual resultado que en los dos ensayos anteriores. Además la rápida cristalización del barbitúrico puro dificulta la observación.

Cambio de técnica

Uso de cobre : Sin agitación

Las observaciones realizadas trabajando con la solución alcalina y la solución hidroalcohólica demuestran que el uso de cobre no introduce modificaciones favorables.

Con agitación

La agitación del líquido antes de colocar el cobre no mejora los resultados.

Este reactivo es eficaz en solución al 5%, sólo sobre Luminal en polvo. Se aconseja la técnica sin cobre.

SOLUCION DE FERRICIANURO COMPLEJO DE PLOMO AL 5% $[Fe(CN)_6]Pb_3.NO_3$

Se ensaya su comportamiento frente a la solución de luminal al 0,5% (sol. 1), trabajando con cobre y en las condiciones conocidas.

No se observa ningún precipitado cristalino típico; sólo aparecen en la zona de contacto las pequeñas formas del que se llamó "segundo" precipitado, al estudiar su acción sobre el veronal en iguales condiciones.

Carecen de interés por las razones anotadas entonces.

Influencia de la variación de concentración del barbitúrico

1) Uso de Luminal sólido

Se introduce una pequeña cantidad de Luminal en polvo en el borde de una gota de reactivo. No se consigue precipitación.

2) Uso de soluciones más diluidas de Luminal.

Se hacen ensayos empleando soluciones de luminal al 0,25% y 0,1% obteniéndose iguales resultados.

Influencia de la variación de concentración del reactivo.

Uso de soluciones más diluidas

Se emplea en solución al 0,25% y 0,1%. Se llega a igual conclusión que antes.

Cambio de medio

1) Se repite el estudio empleando soluciones de luminal al 0,5% (sol.2).

En este medio no aparecen ni las formas del segundo precipitado.

2) Utilizando la solución hidroalcohólica (sol. 3) es imposible estudiar el preparado, porque debido a la insolubilidad del reactivo en alcohol el campo está poblado de sus formas típicas.

Si se emplea una solución amoniaca de luminal al 2% (sol.4) se observa un precipitado cristalino con iguales caracteres que el descrito cuando el reactivo actúa sobre solución de veronal al 1% no amoniaca (sol. 1).

Ensayos posteriores confirmaron que era debido en este caso a la presencia del NH_3 .

Con este reactivo se obtienen resultados negativos en las condiciones ensayadas.

OTROS FERRICIANUROS COMPLEJOS DE PLOMO

Solución de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_3(\text{AcO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,2 \text{ AcOH}$ al 5 %

Solución de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{NH}_4 \cdot \text{Pb} \cdot \text{AcOH}$ al 5%

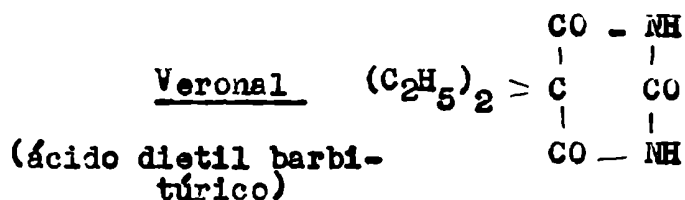
Solución de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_2\text{NO}_3$ al 5% + 0,2% AcOH + 0,2% $\text{ACO}(\text{NH}_4)$

Se estudia su acción en la misma forma que con el reactivo anterior, obteniéndose resultados semejantes.

SOLUCION DE FERRICIANURO DE POTASIO AL 5%

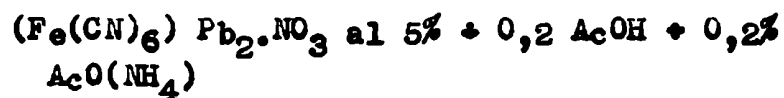
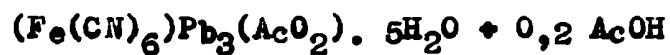
Se repite el estudio realizado con los anteriores, obteniéndose resultados negativos.

V - PARTE EXPERIMENTAL



Estudio de la acción de los siguientes reactivos

		Pág.
Acido sulfúrico	SO_4H_2 (técnica de Denigés)	121
Fosfato ácido diamónico	$\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$	126
Acido acético	CH_3COOH	130
Nitrato de plata amoniacal	NO_3Ag amoniacal	133
Sulfato de cobre amoniacal	SO_4Cu amoniacal	140
Ferricianuros complejos de plomo	$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2\text{NO}_3$	149



SOLUCION DE ACIDO SULFURICO AL 10 %

Se aplica la técnica de Denigés original y modificada y se hace la observación microscópica sin cubre y en las condiciones conocidas.

De inmediato aparece un precipitado cristalino abundante, nítido y de rápido desarrollo, constituido por las formas típicas del veronal, liberado por el ácido, de su solución alcalina.

Formas cristalinas

Formas I

Son formas irregulares parecidas en su mayoría a "hojas" terminadas en punta o en extremos prismáticos; a veces encurvadas, de bordes escalonados, desparejos, o de bordes lisos. Presentan frecuentemente "prolongaciones" laterales de igual tipo muy desarrolladas y bien orientadas.

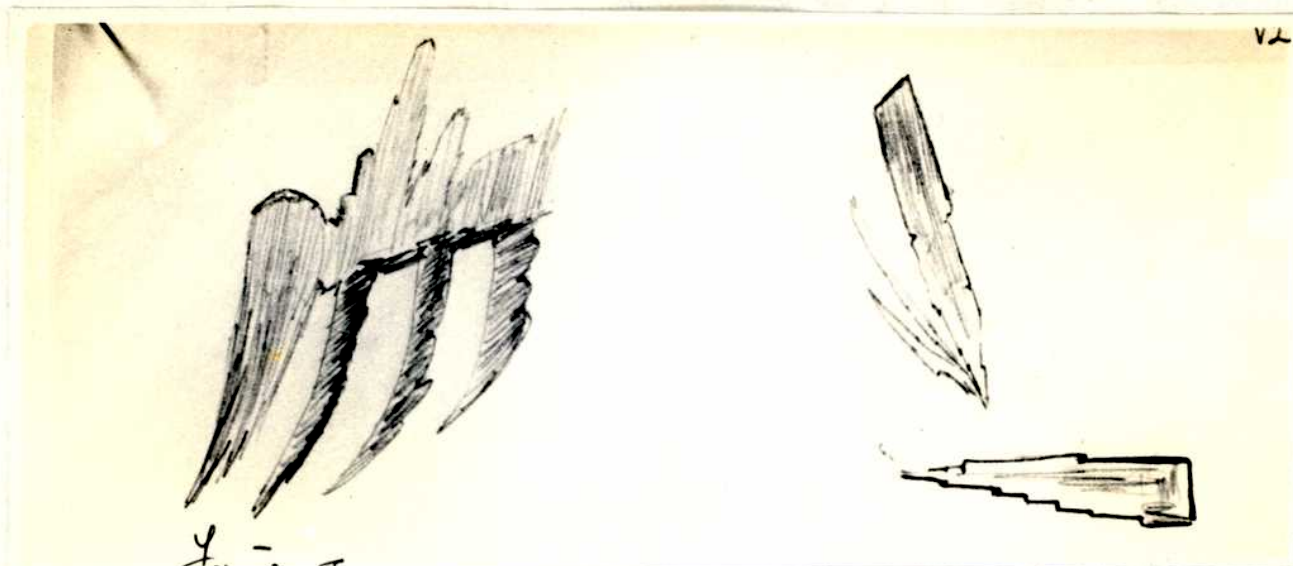
Aparecen aisladas o dan agrupaciones con formas que se repiten con frecuencia, siendo comunes las reuniones cristalinas semejantes a "espinas de pescado" u "hojas de helecho" de gran desarrollo.

Algunas formas aisladas presentan una marcada tendencia rectangular en sus lados y extremos.

Son oscuras, muy dibujadas, con alto relieve y presentan también un rayado fino, oscuro, muy notorio y típico en todo su interior.

Alcanzan gran desarrollo rápidamente y son muy abundantes.





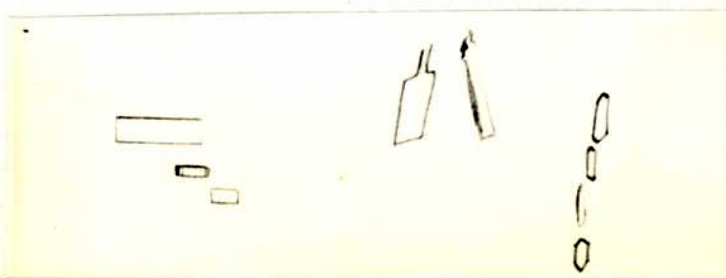
Formas II

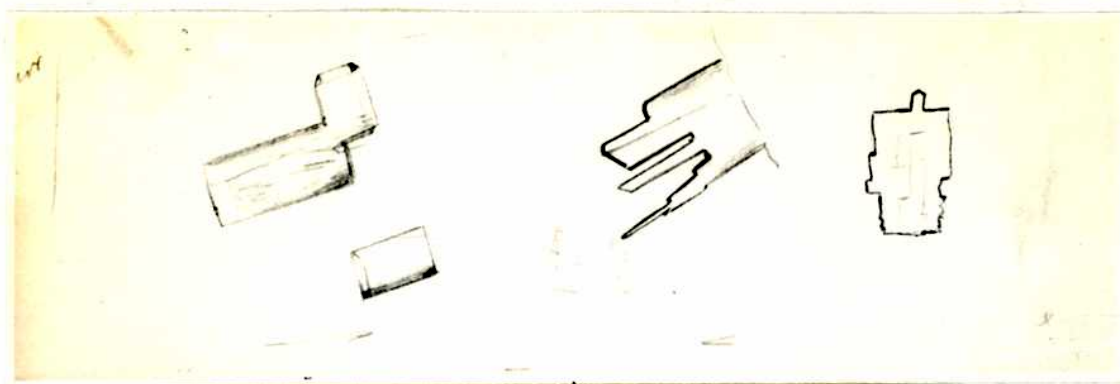
Son cristales de "formas prismáticas" variadas: se observan cuadráticas y rectángulos planos, incoloros, transparentes; aislados o superpuestos formando cadenas o macizos mayores. Además hay "masas" de formas semejantes o bien prismáticas irregulares, opacas, oscuras pero con alto relieve, superficie muy dibujada, notorio brillo y bordes escalonados que luego se convierten en prismas perfectos.

A veces las "láminas" adquieren aspecto semejante transformándose en cuerpos cristalinos perfectos.

Son muy numerosos los "prismas" de tipo hexagonal, paralelogramo o de extremos aguzados, que aparecen en general aislados o cruzados; y también las "agujas" finas y "prismáticas", aisladas, dispuestas en cruz y en manojos y pinceles. Poseen alto relieve, brillo y estructura semejante a los cuerpos rectangulares ya citados.

Pueden ser geométricamente perfectos o bien irregulares y de bordes desparejos.





Influencia de la dilución

Se estudia empleando soluciones de veronal (soluc.1) al 1%; 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01% y la técnica de Denigés modificada.

Se observa que decrece lentamente la abundancia, nitidez y desarrollo del precipitado, que tarda más en aparecer y cuya evolución es menor y más lenta.

Las formas se simplifican y hay menor número de variedades especialmente a partir de la solución al 0,25%.

A continuación figuran estos resultados:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
Veronal en polvo	SO_4H_2 al 10%	hay ppdo.	I) Inmed. II) "	muy ráp. 10'-20'	I) muy ab. II) muy ab.	I) muy grand.reg. perf. muy nít. II) grand.,perf. muy nít.
sol.de Veronal al 1% (sol.1)		hay ppdo.	I) 3'-5' II) 5'-10'	rápida	I) muy ab. II) muy ab.	I) grand.reg.perf. muy nít. II) grad.,perf. muy nít.
sol. al 0,5%		hay ppdo.	I) 15'-20' II) 20'		I) muy ab. II) abund.	I) gr.,reg.perf. muy nít. II) gr.,perf., muy nít.

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección y nitidez
sol. al 0,25%	SO_4H_2 al 10%	hay ppdo.	I) 30'-40' II) 30'-40'		I) reg.cant. II) escasas	I) med., reg. perf. muy nit. Menor varied. y desarr. II) Med.; perf., nit. Solo "pri- mas" y "agu- jas" prism.
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 1 hora II) 1 hora	más lenta y es- casa	I) escasas II) escasas	I) med. y peq. poco perf. nit. Igual var. y desarr. II) peq., perf. nit. Muy seme- jantes al ant.
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) 1 h- 10' II) des- de 1 h.		I) muy esc. II) muy esc.	I) med. y peq.; me- nor perf. y nitidez II) peq.; perf. nítidas
sol. al 0,01%		hay ppdo.	después de 1 hora	No evo- luc.	I) muy esc. II) muy esc.	I) peq. tenues II) peq. perf. Menor nit.
sol. al 0,005%		no hay ppdo.				

La acción del reactivo es poco efectiva con las soluciones más diluídas del veronal, pues las formas obtenidas por hidrólisis (espontánea en los ensayos en blanco) son semejantes a las precipitadas por el ácido. En general son menos numerosas, menos variadas y de aparición más tardía que en los correspondientes preparados.

Cambio de medio

- 1) Se hacen ensayos utilizando ahora la solución acuosa de veronal al 0,5% (sol.3) ($\text{pH} \approx 5$), obteniéndose un precipitado de iguales características y abundancia que con la solución alcalina de igual concentración y de aparición algo más rápida.
- 2) Se trabaja con solución de veronal al 0,25% en HONa 0,04% (sol. usada con el NO_3Ag)
La precipitación es algo más rápida que trabajando con la solución primitiva y las formas cristalinas más numerosas y variadas.

Cambio de técnica

Redisolviendo el precipitado con 1 gota de NH_3 concentrado y añadiendo otra vez SO_4H_2 al 10% la reprecipitación es igualmente rápida y de caracteres semejantes al primer caso, aunque con predominio de algunas de las formas cristalinas ya descriptas.

Se llega a estos resultados ensayando con la técnica original de Denigés y con la modificada y las soluciones (2) y (3) de veronal.

Se obtienen buenos resultados empleando la técnica de Denigés y su modificación, siendo el reactivo SO_4H_2 al 10 %.

SOLUCION DE FOSFATO ACIDO DIAMONICO AL 5%

Se estudia la acción de la solución de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 5% sobre la solución de veronal al 1% (sol. 1), trabajando sin cobre y en las condiciones ya descritas.

El precipitado cristalino que se observa tiene características semejantes al obtenido con el reactivo anterior, pues lo integran los mismos tipos de formas; es más abundante, de mayor desarrollo siendo semejantes los tiempos de aparición y evolución.

Formas cristalinas

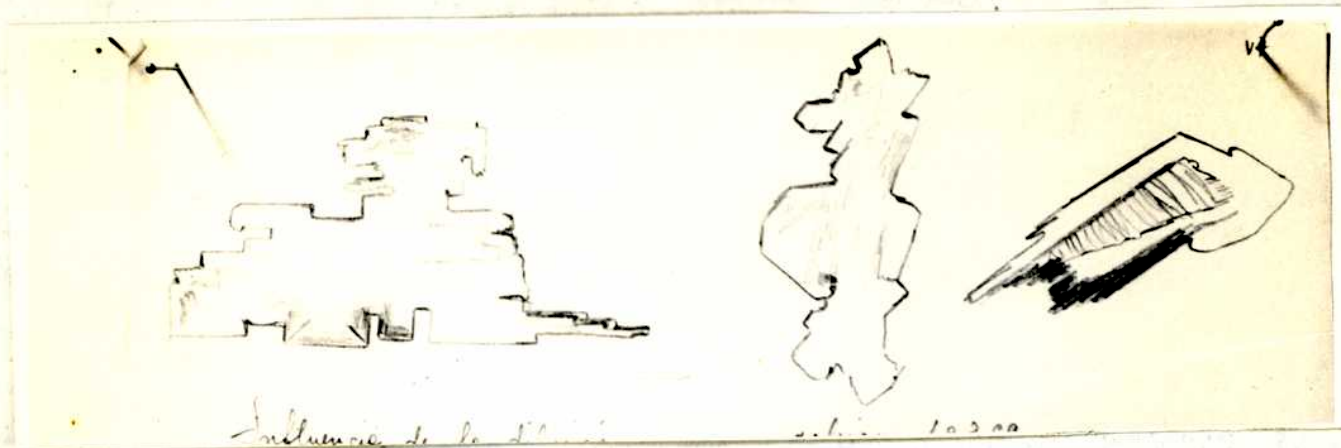
Formas I

Aparecen todas las variedades estudiadas trabajando con SO_4H_2 al 10 %, siendo ahora menos frecuentes las "formas ramificadas" y complejas de "estructura rayada". Son también numerosas y de gran desarrollo, pero de evolución más lenta.

Formas II

Se repiten los tipos cristalinos vistos siendo ahora mayor el desarrollo, la perfección y la abundancia de las "masas" de tipo rectangular y de "formas prismáticas" variadas, que en estos preparados aparecen muy complejas y de enorme tamaño.

Se observa claramente aquí la evolución de las primeras, que aparecen como "macizos", de borde indefinido y superficie muy irregular y se convierten rápidamente en formas de bordes geométricos perfectos, oscuras, brillantes y de alto relieve.



Influencia de la dilución

Se efectúan los ensayos con soluciones de veronal al 1% (sol.1), al 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05%; 0,005% y 0,001%.

Al diluir el barbitúrico tienen lugar variaciones semejantes a las observadas con la técnica de Denigés, pero menos pronunciadas, siendo difícil la caracterización recién por debajo de la solución al 0,05%.

Este reactivo demuestra ser más sensible.

Los resultados son los siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección y nitidez
sol.de Veronal al 1% (sol.1)	sol.de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 5%	hay	I) 3'-10'	20'-20'	I) muy ab.	I) muy gr. reg.perf. y nit.
		ppdo.	II) 10'-15'	20'-30'	II) abundantís.	II) muy gr., muy perf. y nit. Gran des.
sol. al 0,25%		hay	I) 15'-20'	más de	I) muy ab.	I) muy gr., reg.perf. muy nit.
		ppdo.	II) 10'-20'	30'	I) muy ab.	II) grand., perf.nit. Menor desarr.y variedad

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 20'-30' II) 20'-30'	de 1h a 1h-30'	I) reg. ab. II) abundantes.	I) med. y peq.; reg. perf.; nit. Menor varied. y desarr. Mas simples II) med., perf. nit.
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) 25'-40' II) 30'-40'	alrededor de 1 h a 1h-30'	I) escasas II) abund.	I) peq.; reg. perf.; menor nit. No f. ramificados II) med. y peq. reg. perf. tenues. Muy simples y planas
sol. al 0,005%		hay ppdo.	I) 1h-10' II) 1 h.	No evoluciona (1)	I) muy esc. II) reg. cantid.	I) peq.; imperf. muy tenues II) peq., imperf. tenues. Solo "agujas" irreg.
sol. al 0,001%		No hay ppdo.				

(1) Las formas del reactivo puro cubren las típicas.

La hidrólisis de las soluciones puras sobre el porta, no dificulta el estudio de la acción del reactivo.

Cambio de técnica

Técnica con cobre

El precipitado obtenido en estas condiciones, con solución de veronal al 1%, casi no presenta diferencias en lo que respecta a la abundancia, desarrollo y variedades de las formas cristalinas, con el descrip-

to empleando la técnica anterior.

La precipitación es algo más rápida lo mismo que la evolución.

Influencia de la variación de la concentración del reactivo

1) Uso de solución saturada de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$

Se hacen ensayos con la solución de veronal al 1% (sol. 1) y trabajando con ambas técnicas se advierte que la precipitación es muy rápida, extraordinariamente abundante y las formas cristalinas típicas alcanzan un tamaño, una complejidad y una evolución no vistas hasta ahora.

Las formas I se presentan muy ramificadas, especialmente las llamadas "hojas de helecho", que al desarrollar en distintos planos se superponen y aparecen además muy transparentes y perfectas.

Dentro de las de tipo II se destacan las "masas" de tipo rectangular, que son abundantísimas y de muy alto relieve.

2) Uso de soluciones más diluídas de reactivo.

El empleo de soluciones de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ al 2,5%; 1%; 0,5% y al 0,1% no resulta conveniente comparado con los casos estudiados, pues se retarda la formación del precipitado que es más escaso, menos variado y de menor desarrollo.

El $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ en solución saturada permite muy buenas determinaciones cuando se trabaja en medios ligeramente alcalinos (pH entre 7-9), empleando indistintamente las dos técnicas. También es efectivo en solución al 5% .

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 6%

Se trabaja con una solución alcalina de veronal (sol.2) al 1% y solución de ácido acético al 6% como reactivo, empleándose la técnica con cobre.

Tiene lugar la formación de un precipitado microcristalino integrado por las formas típicas ya observadas empleando los dos reactivos anteriores, de abundancia semejante y más rápida aparición.

Formas cristalinas

Formas I

Presentan las mismas características anotadas con la técnica de Denigés. Son también frecuentes las formas tipo "hoja de helecho" "ramificadas" y de "estructura rayada", oscuras, brillantes y cristalinas.

Formas II

Como ocurría trabajando con SO_4H_2 al 10% son poco comunes las "masas prismáticas" irregulares de gran tamaño, salvo las rectangulares; apareciendo sólo algunas formas escalonadas simples.

Algunos "prismas" de tendencia paralelográfica presentan la misma estructura rayada descripta para las formas I.

Influencia de la dilución

Ensayando con las soluciones alcalinas de veronal al 0,5%; 0,25%; 0,1%, 0,05% y 0,01% se deduce que la dilución determina análogas variaciones de abundancia, crecimiento, evolución y tiempo de aparición del precipitado que la establecida en el caso del $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$. También ahora es posible la identificación clara del barbitúrico hasta en solución al 0,05%.

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
ol. de eronal 1 1% sol. 2)	CH ₃ COOH al 6%	hay ppdo.	I) 1'-4' II) 1'-4'	10'-20'	I) muy abund. II) muy abund.	I) grand., reg. perf., nit. II) gr., muy perf. nit.
ol. al 0,5%		hay ppdo.	I) 1'-5' II) 1'-5'	15'-20'	I) muy abund. II) muy abund.	I) gr. reg. perf. nit. Gran des. de form. "ramificadas" II) gr. muy perf. nit.
ol. al ,25%		hay ppdo.	I) 7'-10' II) 6'-8'	20'-30'	I) muy abund. II) muy abund.	I) gr.; reg., perf. nit. II) med.; perf., nit. Menor desarr. y evolucion.
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 8'-10' II) 8'-10'	20'-30'	I) abund. II) abund.	I) med. reg. perf.; nit. Menor var. y desarr. II) med.; perf., nit.
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) 20'-30' II) 20'-30'	esca- sa y lenta	I) reg. cant. II) reg. ab.	I) med. y peq. es- casa perfec.; nit. II) med. reg. perf.; nit. Menor aspecto cristal.
sol. al 0,01%		hay ppdo.	I) 30' II) 30'-40'		I) muy esc. II) muy esc.	I) peq., muy imperf. poco nit. II) peq., imp., poco cristal.
sol. al 0,005%		No hay ppdo.				

La hidrólisis de las soluciones del barbitúrico puro es más notoria en sus soluciones muy diluidas: 0,01% y 0,005%.

Cambio de técnica

Técnica sin cobre

Es tan ventajosa como la recién estudiada, salvo por el tiempo de cristalización que es mayor.

Influencia de la variación de la concentración del reactivo

Uso de reactivo más concentrado

Con el objeto de favorecer la identificación del barbitúrico en soluciones diluídas se reemplaza la solución de reactivo al 6% por una solución al 12%, que se hace actuar sobre solución al 0,05% y al 0,01%.

La observación de estos preparados con cobre demuestra un ligero aumento en el número de formas, pero no mejora su desarrollo, ni el tiempo de precipitación.

Cambio de medio

- 1) Se alcalinizan con HONa al 0,5%, las soluciones más diluídas del barbitúrico para retardar su propia hidrólisis y aclarar mejor la acción del reactivo ácido en solución al 6% y al 12 %.

Se advierte que en las soluciones puras no hay formas cristalinas, pero en este medio el acético es menos eficaz.

- 2) De acuerdo a Fabre (6 y 9) se hacen también ensayos con la solución amoniacal del barbitúrico (sol.4), pero la cristalización por hidrólisis es tan rápida y abundante, que no tiene objeto el empleo de reactivo, ni podría decidirse su efecto.

Usando el reactivo al 6% o al 12% sobre soluciones acuosas y alc:

SOLUCION DE NITRATO DE PLATA AMONIACAL AL 5%

Trabajando con la solución alcalina de Veronal al 1% (sol.1), solución de NO_3Ag amoniacal al 5% como reactivo y con cobre, tiene lugar rápidamente la formación de un precipitado abundante. En un primer momento está constituido por grandes reuniones de "formas puntuales" (aspecto semejante al observado con dial y este reactivo) y pequeñísimos cristales muy apretados de color pardo, claro verdoso, que le comunican un aspecto turbio blanquecino al líquido exterior al cobre, donde aparecen primero.

Poco después se observan las formas cristalinas típicas, producto en su mayoría de la evolución de las primeras.

Formas cristalinas

Formas I

Son microcristales con formas de "semillas" semejantes a granos de alpiste, que se forman en parte, a partir de las formas puntuales primitivas y también independientemente bajo el cobre en grupos o guardas generalmente paralelas y próximas a su borde, o bien aisladas hacia el centro.

Son incoloras o ligeramente verdosas, bien transparentes, nítidas, de escaso relieve y a veces presentan brillo o reflejos coloreados.

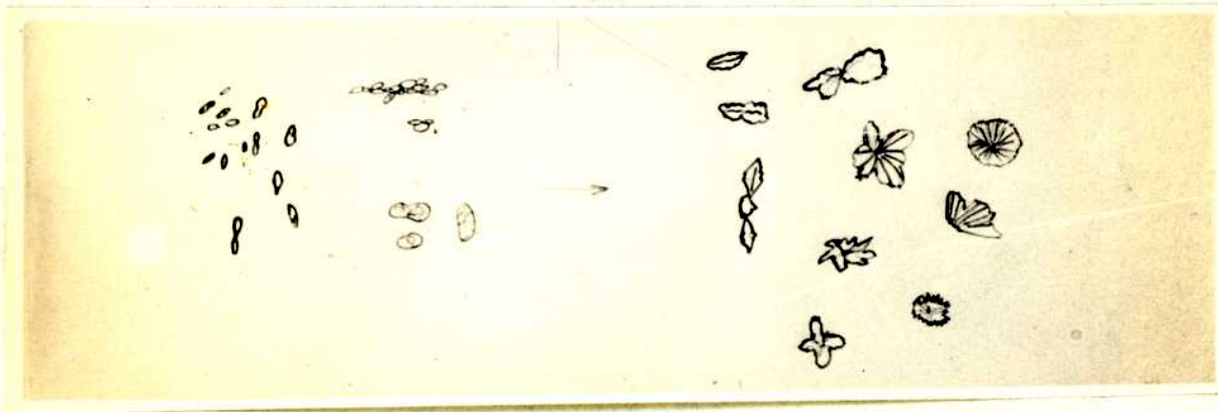
Algunas aumentan de tamaño sin variar sus características pero otras dan "formas redondeadas", irregulares, a veces dibujadas en su interior y formas estranguladas en su parte media. A menudo se reúnen formando masas, cadenas y grupos de a dos.

Muchas "semillas" y sus formas derivadas al desarrollar, adquieren un borde dentado u ondeado y se modifican dando formas semejantes a "hojas" redondeadas, alargadas, de tipo rómbico, estrelladas y "penachos" de distintos tamaños.

En su interior presentan dibujos semejantes a nervaduras finas y bien nítidas y por lo general son incoloras.

Estas variedades también pueden aparecer con sus características definitivas desde un primer momento, independientemente de las "semillas" típicas.

Crecen y se multiplican lentamente, observándose en buen número y bien desarrolladas en los preparados de 24 horas.



Formas II

Junto a los primeros se observan un poco después cristales pequeños con forma de rombos perfectos, bien incoloros, transparentes, muy brillantes y generalmente con alto relieve, en cuyo caso toman el aspecto de pequeños octaedros muy nítidos.

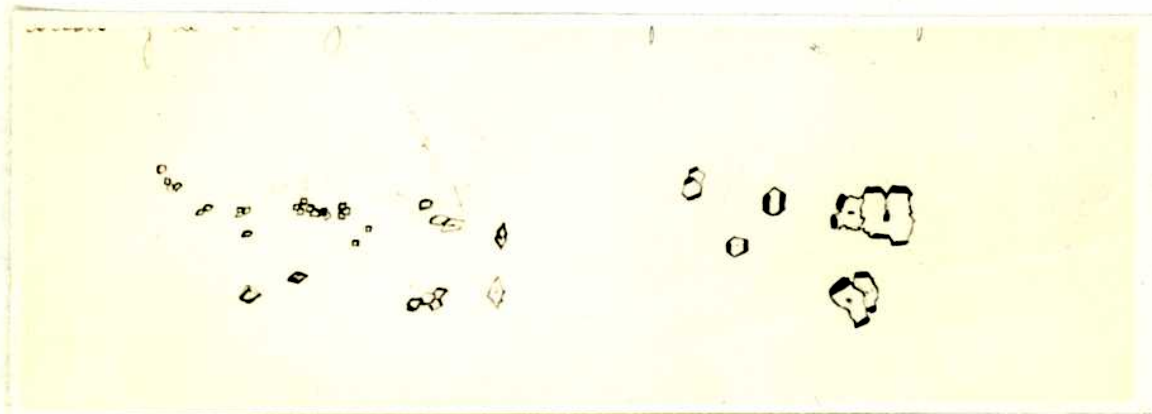
Se presentan aislados, de a pares, o en cadenas, con frecuencia superpuestos a las reuniones puntuales primitivas.

Los pequeños rombos de tipo laminar o plano adquieren relieve,

o bien se modifican en forma análoga a las formas I, dando formas rómbicas de lados curvos e irregulares, de borde móvil u ondeado y de mayor tamaño. Estas acompañan a las primeras y perfectas a la media hora.

Todas estas variedades son numerosas pero menos frecuentes que las llamadas I.

Además, en algunos preparados aparecen cristales de tipo hexagonal simples y dobles con alto relieve y aspecto cristalino perfecto. Son escasos y de cristalización más lenta que todas las formas anteriores.



Influencia de la dilución

Para determinarla se hacen preparados con solución de veronal al 1%; 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05% y 0,01%.

Se observa que casi no varían la abundancia, desarrollo y nitidez de las "semillas" siendo menor su evolución y más lenta, y menos frecuentes las formas derivadas de su reunión con las soluciones muy diluídas. Las "hojas" sufren ligeras variaciones en número y crecimiento y las formas II son menos numerosas y perfectas.

El tiempo de cristalización aumenta lentamente con la dilución.

Estas observaciones figuran en el cuadro siguiente:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. de Veronal al 1% (sol. 1)	sol. de NO_3Ag amoniacal al 5%	hay ppdo.	I) 5'-10' II) 15'-30'	I) muy abund. II) abundant.	I) med. y peq.; perf.; nít. II) peq., muy perf. y nít. Alto relieve
sol. al 0,5%		hay y ppdo.	I) 5'-10' II) 30'-50'	I) muy abund. II) abundant.	I) med. y peq., perf. nít. II) peq., muy perf. y nítidas
sol. al 0,25%		hay ppdo.	I) 10'-20' II) 50'-1h	I) abundant. II) reg. cant.	I) med. y peq. perf. nít. Menor desarr. y variedad de "hojas" II) peq., muy perf. y nít.
sol. al 0,1%		hay ppdo.	I) 10'-30' II) 1h.	I) abundant. II) reg. cant.	I) peq., perf., nít. II) peq.; perf. nít.
sol. al 0,05%		hay ppdo.	I) 10'-20' II) desp. de 1h.	I) abundant. II) escasas	I) peq., perf., nít. II) peq.; perf. nít.
sol. al 0,01%		hay ppdo.	I) 20'-40' II) desp. de 1h.	I) abundant. II) muy esc.	I) peq., perf., menos nít. Casi exclus. "semillas" - no evol. II) peq.; irregul., aisladas
sol. al 0,005%		hay ppdo.	I) 20'-40' II) -	I) reg. cant. II) -	I) peq., perf. Casi exclus. "semillas" II) -
sol. al 0,001%		no hay ppdo.			

Cambio de medio

a) ácido (pH = 5)

Trabajando con una solución acuosa de veronal al 0,25% (obtenida a partir de la soluc. 3) y, en iguales condiciones que antes, se obtiene un precipitado constituido por los mismos tipos cristalinos, de abundancia, evolución y nitidez muy semejantes.

b) alcalinos

La solución acuosa de veronal al 0,25% se alcaliniza con soluciones de HONa de distintas concentraciones, en la siguiente forma:

sol 1	0,9 cm ³	de sol. ac. de veronal al 0,25%	+ 0,1 cm ³	de HONa al 0,4%
" 2	0,9	" " " " " " " "	+ 0,1	" " " 3,25%
" 3	0,9	" " " " " " " "	+ 0,1	" " " 7,5%
" 4	0,9	" " " " " " " "	+ 0,1	" " " 15%
" 5	0,9	" " " " " " " "	+ 0,1	" " " 30%

o sea

sol. <u>1</u>		0,04%
" <u>2</u>		0,325 %
" <u>3</u>	sol. ac. de veronal al 0,25 en HONa al	0,75%
" <u>4</u>		1,5%
" <u>5</u>		3 %

Haciendo los ensayos en las condiciones conocidas se obtiene con las soluciones 1 y 2 un precipitado de características semejantes a las ya descriptas en los medios anteriores, en lo que respecta a abundancia, tiempo de cristalización y formas cristalinas, aunque éstas son generalmente

de color pardo u oscuras, en lugar de incoloras.

Con las soluciones de mayor pH (3; 4 y 5) la precipitación del HOAg producida en ese medio alcalino impide el reconocimiento de las formas que aparecen completamente negras.

Solo se observan algunas formas de tipo I simples y menos típicas.

Influencia de la variación de la concentración del reactivo.

Se emplean soluciones de NO_3Ag amoniacal al 2,5%; 1%; 0,5% y 0,25% y estudiando su comportamiento frente a soluciones de veronal de distinta concentración y en distintos medios, se advierte que son menos convenientes que la original.

Formas I

Al aumentar la dilución disminuye el número y de desarrollo de las distintas variedades y se retarda la precipitación.

Formas II

Se observan indistintamente las hexagonales y las rómbicas con distintas concentraciones del reactivo, pero las rómbicas tienden a predominar en los preparados con reactivo diluido.

Cambio de técnica

Técnica sin cobre

Se hacen ensayos con todas las diluciones del veronal ya citadas y con solución del reactivo al 5%; 2,5%; 1%; 0,5% y 0,25%, observándose que en todos los casos la preparación presenta un aspecto análogo al del líquido exterior al cobre en la técnica anterior.

Ahora la reunión o "masa" de cristalitos se hace tan compacta en pocos minutos que es imposible el estudio y reconocimiento de las formas.

En algunos preparados, especialmente con las soluciones más diluídas del barbitúrico, se pueden identificar grupos de "semillas" típicas.

En resumen esta técnica es mucho menos ventajosa que la anterior.

Se consiguen buenas determinaciones empleando el reactivo al 5% sobre soluciones ligeramente ácidas o alcalinas ($\text{pH} = 5$ y $\text{pH} = 9$) y haciendo la observación con cobre.

SOLUCION DE SULFATO DE COBRE AMONIACAL AL 5%

Se hace actuar una gota del reactivo al 5% sobre una gota de la solución de veronal al 1% (sol. 1), observándose al microscopio bajo cubre y en las condiciones anteriores.

Después de algunas horas recién aparecen las primeras formas cristalinas..

Formas cristalinas

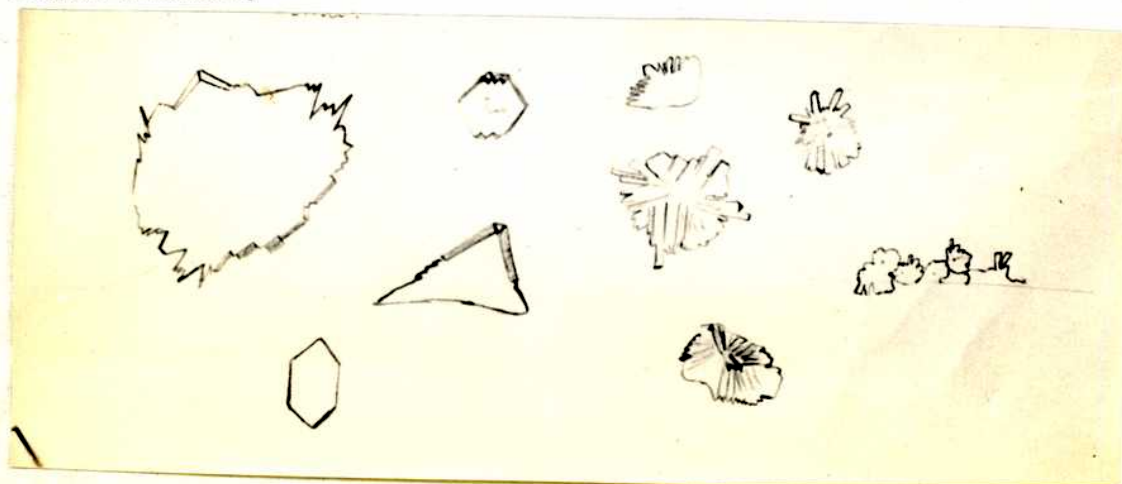
Formas I

Son cristales o "placas" cristalinas rústicas, sin forma geométrica precisa, de color celeste, bien transparentes, brillantes y en general con relieve notorio.

Algunas presentan tendencia hexagonal, muchas otras son redondas y con dibujos interiores, pero en su mayoría aparecen muy irregulares siendo sus bordes muy quebrados, aserrados, ondeados, en forma de picos que le comunican forma "estrellada", o bien de "tipo prismático" perfecto.

En general alcanzan gran desarrollo pero evolucionan muy lentamente, observándose así después de las 5 ó 6 horas.

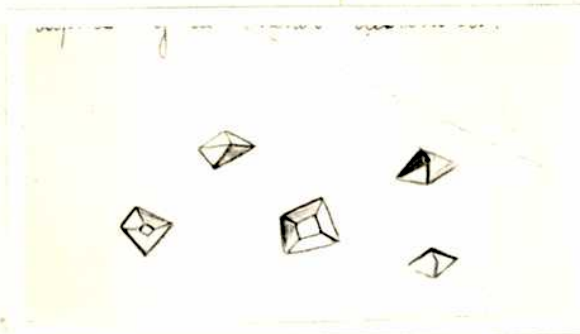
Aparecen aisladas y las de menor tamaño se unen en cadenas a veces de color rosado.



Formas II

Presentan el aspecto de "cuerpos poliédricos" de alto relieve, perfectos, de formas variadas, a veces de tipo octaédrico, bien transparentes y de color celeste.

Son menos numerosos y frecuentes que los primeros, de cristalización algo más rápida y de menor desarrollo.



Influencia de la variación de la concentración del barbitúrico

1) Uso de Veronal sólido

Si se disuelven con ayuda de la varilla algunos cristallitos de veronal en una gota de solución de SO_4Cu amoniacal al 5% y se estudia el preparado en iguales condiciones que antes, se encuentran los dos tipos cristalinos ya descriptos.

El tiempo de cristalización es menor, pero la cantidad y el tamaño son semejantes.

2) Uso de soluciones de veronal más diluídas

Se emplean las soluciones de veronal al 0,5%; 0,25%, 0,1% y 0,05% obteniéndose los resultados siguientes:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
Veronal en polvo	SO ₄ Cu amoniacal al 5%	hay ppdo.	I) desp. de 4 h. II) desp. de 2 h.	muy lenta	I) abund. II) muy esc.	I) muy gr., nít.alto relieve II) med. y peq.; muy perf. Alto relieve
sol. al 1% (sol.1)		hay ppdo.	I) 5-6 hs. II) desp. de 3 hs		I) abund. II) escas.	I) gr.; muy nít. alto relieve II) med. y peq. muy perf. y nít. Alto relieve
sol. al 0,5%		hay ppdo.	I) desp. de 5 hs. II) 3-4 hs.		I) escas. II) muy escas.	I) med.; nítidas II) peq. y perf. Alto relieve
el.al ,25%		No hay ppdo.				

El reactivo es muy poco sensible porque no permite identificar al barbitúrico en soluciones de concentración menor que el 0,5%.

Cambio de medio

- 1) Trabajando con la solución acuosa de veronal al 0,5% (sol. 3), se obtienen iguales resultados que en el medio anterior.
- 2) Alcalinizando la solución anterior con HONa 0,1 N hasta pH = 8 ó 9 no se consigue precipitación.

Cambio de técnica

Técnica sin cobre

Los ensayos realizados con solución de veronal al 1% (sol. 1) de-

muestran que con esta técnica es imposible el reconocimiento de los cristales típicos debido a la rápida y abundante cristalización del reactivo puro.

Influencia de la variación de la concentración del reactivo

Uso de soluciones más diluidas

Se preparan soluciones de reactivo al 1%; 0,25% y 0,1% y se hacen actuar sobre la solución de veronal al 1% (sol. 1) en las condiciones descriptas para el reactivo al 5%.

Cristaliza sólo uno de los tipos anteriores, las llamadas formas I que aparecen a igual tiempo, en cantidad semejante, pero en general algo menos desarrolladas y que evolucionan también muy lentamente.

El uso de reactivo muy diluido no es conveniente porque disminuye el tamaño y la perfección de las formas.

Los resultados se resumen en el siguiente cuadro:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol. de Veronal 1% (sol. 1)	sol. SO_4Cu amoniacal al 1%	hay ppdo.	I) 5-6 hs II)	escasa y lenta	I) abundant. II	I) gr. y med. perf. muy nít. En gral. bordes prism. resadas y aliladas
	sol. SO_4Cu amoniacal al 0,25%	hay ppdo.	I) 5-6 hs		abundant.	I) gr.; perf. muy nít. Igual tipo y desarrollo
	sol. SO_4Cu amoniacal al 0,1%	hay ppdo.	I) desp. de 5 hs.		I) abundat.	I) peq.; imperf. ténues. Escaso relieve y brillo crist.

No es muy recomendable porque la determinación es lenta, y además por su escasa sensibilidad. Los mejores resultados se obtienen empleando el reactivo en solución al 5%, en medios ligeramente ácidos e alcalinos (pH entre 5 y 9) y trabajando con cobre.

SOLUCION DE FERRICIANURO COMPLEJO DE PLOMO AL 5%

Se emplea como reactivo una solución de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{NO}_3.\text{Pb}_2$ al 5%, la que actúa sobre una solución de veronal al 1% (sol. 1). Se trabaja con cobre y en las condiciones conocidas.

A los pocos segundos aparece en la zona de contacto un enturbiamiento visible a simple vista, que es debido a un precipitado cristalino muy abundante, constituido por formas perfectas y sus variaciones, muy nítidas, coloreadas y de mayor desarrollo hacia el exterior.

Esta acompañado por un segundo precipitado que aparece a igual tiempo o algo después, menos nítido y constituido por formas pequeñas, indefinidas, incoloras, irregulares y difíciles de reconocer.

Estas últimas no sirven para identificar al barbitúrico pues son difíciles de diferenciar de las observadas en los preparados del reactivo puro (llevado a igual pH o en igual medio que el utilizado con el barbitúrico).

Formas cristalinas

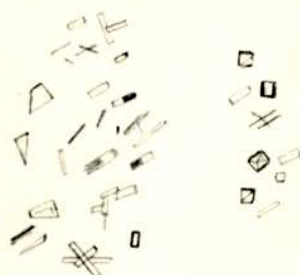
Se presentan como "formas rectangulares" planas, perfectas, transparentes, pequeñas y medianas, de color amarillo fuerte y anaranjado o mitad amarillas y mitad negras. Algunas muy delgadas parecen "agujas prismáticas" y también se observan "agujas" finas negras.

Junto a ellos aparecen pequeños "cuadrados" de igual color, de preferencia anaranjados pero que adquieren rápidamente alto relieve tomando el aspecto de pequeños "dados" a veces con una diagonal brillante en su interior o con dibujos típicos.

También están acompañados por "láminas" de igual aspecto que los rectángulos pero irregulares semejantes a "triángulos" y de tipo trapezoidal.

Todas estas formas se disponen formando guardas paralelas; aisladas o próximas o bien muy superpuestas y entrecruzadas.

Son muy abundantes; evolucionan muy rápidamente adquiriendo mayor desarrollo y perfección las aisladas cerca del borde del cubre.



Influencia de la dilución

La dilución del barbitúrico disminuye la abundancia y la variedad del precipitado y aumenta el tiempo de aparición, siendo el reactivo poco sensible pues el precipitado deja de observarse por debajo de la concentración 0,5%.

Se hacen ensayos con solución al 1%; 0,5%; 0,25% y 0,1%.

Los resultados son los siguientes:

Producto	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección nitidez
sol. de veronal 1% (sol. 1)	sol. de $(Fe(CN)_6)$ NO_3Pb_2 al 5%	hay ppdo.	Inmedt.	10'-20'	muy abund.	peq. y med.; algo gr., muy perf., nítidas
sol. al 0,5%		hay ppdo.	4'-5'	20'-30'	abundante	med. y peq.; algo gr., perf. y nít.
sol. al 0,25%		No hay ppdo.				

Cambio de técnica

Técnica sin cubre

Se hacen algunos ensayos provocando la difusión de ambas gotas por medio de un capilar, pero no resulta conveniente porque la rápida cristalización del reactivo puro dificulta la observación.

Cambio de medio

Si se reemplaza la solución de veronal al 1% (sol. 1) por la solución acuosa al 0,5% (sol. 3) no aparece el precipitado cristalino.

Influencia de la variación de concentración del reactivo

1) Uso de reactivo sólido

Si se coloca un cristal en el borde de la gota de solución de veronal al 1% aparecen los precipitados ya descriptos, aunque algo menos abundantes y perfectos.

2) Uso de soluciones más diluídas de reactivo.

Se estudia el comportamiento del reactivo en solución al 2,5%; 1% y 0,5% y se advierte que al disminuir su concentración, disminuye la abundancia, variedad y desarrollo de las formas cristalinas; aumenta sus tiempos de evolución y aparición.

El cuadro contiene los resultados:

Barbitúrico	Reactivo	Precip.	Tiempo	Evoluc.	Abundancia	Tamaño, perfección, nitidez
sol.de veronal 1% (sol.1)	sol.de $(Fe(CN)_6)$ Pb_2NO_3 al 2,5%	hay ppdo.	Inmed.	15'-20'	abundante	med. y peq.; perf. y nítidas
	sol. al 1%	hay ppdo.	15'-20'	lenta y esc.	reg. cant.	pequeñas, menos perf. y nít.
	sol. al 0,5%	No hay ppdo.				

El precipitado es típico pero no es específico, porque se ha observado por casualidad con iguales caracteres, cuando el reactivo actúa sobre 1 gota de NH_3 concentrado o en solución al 3 %. No es recomendable como reactivo de identificación.

OTROS FERRICIANUROS COMPLEJOS DE PLOMO

Solución de $(Fe(CN)_6)Pb_3 (AcO_2)_2 \cdot 5H_2O + 0,2 AcOH$ al 5%

Solución de $(Fe(CN)_6)NH_4 \cdot Pb \cdot AcOH$ al 5%

Se estudia la acción de ambos reactivos sobre la solución de veronal al 1% (sol. 1), trabajando en iguales condiciones que con el reactivo anterior.

En ninguno de los dos casos se forma el precipitado cristalino; sólo se observan las formas irregulares, no típicas que formaban el precipitado de acompañamiento en el caso ya estudiado; pero aquí están más desarrolladas y aparecen inmediatamente.

Estos precipitados presentan el inconveniente ya expresado antes en lo que respecta a la identificación del barbitúrico.

Efecto de la dilución

Empleando soluciones del barbitúrico al 0,5% y 0,25% no se consigue precipitación.

Cambio de medio

Con las soluciones acuosas al 0,5% y 0,25% (sol. 3) los resultados son semejantes a los obtenidos con la solución 1.

Cambio de técnica

Técnica sin cobre.

Se hacen nuevos ensayos con la técnica por difusión pero no se consigue mejorar los resultados anteriores.

Solución (Fe (CN)₆) Pb₂.NO₃ al 5% + 0,2 % AcOH + 0,2% AcO(NH₄)

Este reactivo fué estudiado en iguales condiciones que los anteriores sin que se obtuvieran resultados positivos.

No aparecen ninguno de los dos precipitados.

Estos reactivos no permiten la identificación.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron una serie de reacciones microcristalinas, que permiten la caracterización de cuatro barbitúricos: embutal, dial, luminal y veronal, y algunas de las cuales pueden generalizarse a los demás componentes de la serie.

Se trabajó con los siguientes reactivos: SO_4H_2 ; $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$; $\text{CH}_3\text{-COOH}$; NO_3Ag amoniacal; SO_4Cu amoniacal; $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}$ amoniacal; SO_4Cu en etilendiamina; I con y sin $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$; $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_2.\text{NO}_3$; $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_3.(\text{AcO}_2)_2.5\text{H}_2\text{O} + 0,2 \text{ AcOH}$; $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{NH}_4.\text{Pb}.\text{AcOH}$; $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{Pb}_2.\text{NO}_3$ al 5% + 0,2% AcOH + 0,2% $\text{AcO}(\text{NH}_4)_2$: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$.

Se estudió su comportamiento frente a los hipnóticos, variando las siguientes condiciones:

- a) técnicas (con cobre, sin cobre y técnica de Denigés)
- b) medio (pH : 5 a 12)
- c) concentración de las soluciones de reactivo y de barbitúrico
- d) temperatura

y de ese estudio se sacaron las siguientes conclusiones:

1) La técnica de Denigés, que emplea SO_4H_2 al 10% como reactivo, es muy recomendable en los cuatro casos, y puede generalizarse su aplicación; concordando estos resultados con los datos bibliográficos.

En este trabajo se ha aplicado la técnica al embutal, ni citado por Denigés, y se ha establecido que es posible identificar a estos hipnóticos a partir de las soluciones de sus sales sódicas (técnica de Denigés modificada).

El embutal, luminal y dial se pueden caracterizar en soluciones de concentración mayor del 0,01% y el veronal en soluciones de concentración superior al 0,005%, aproximadamente.

2) El $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ en solución saturada, al 5%, o al estado sólido da resultados positivos con los barbitúricos ensayados y puede considerarse un reactivo general en base a la reacción a que da origen.

Esta sal no había sido utilizada frente a dial y embutal, ni se había ensayado en solución al 5%. En general conviene trabajar con cobre.

Permite la identificación del embutal y dial en soluciones de concentración superior al 0,1% y del veronal y luminal en concentraciones superiores al 0,005% y 0,01 % respectivamente.

Es un reactivo muy eficaz.

3) El $\text{CH}_3\text{-COOH}$ en solución al 6% da resultados semejantes a los anteriores, pero es menos efectivo en iguales condiciones. Conviene usarlo en soluciones más concentradas hasta el 50%. Es indistinto usar o no cobre. En trabajos anteriores no se lo ensayó con embutal, ni con dial.

Los estudios anteriores no mencionan la facilidad con que se hidrolizan los derivados de los barbitúricos en medio alcalino. Sin embargo es importante tenerlo en cuenta porque los cristales formados a raíz de ella, son iguales a los que originan los reactivos ácidos citados (ácidos barbitúricos) y podría confundirse su acción.

Se ha comprobado que esa hidrólisis espontánea es más común en las soluciones más diluídas y menos alcalinas. Se han variado las condiciones y el medio para evitarla o retardarla.

4) El NO_3Ag amoniacal permite una rápida caracterización de veronal y dial y por lo tanto diferenciarlos fácilmente. Se trabajó con una técnica distinta a la citada por investigadores anteriores y se obtuvieron

resultados semejantes.

Presenta mayor sensibilidad para el veronal y conviene trabajar con cobre en este caso y sin él en el caso del dial.

5) Con el SO_4Cu amoniacal se puede identificar el veronal, pero la cristalización es muy lenta y solo tiene lugar con soluciones de concentración superior al 0,25%; de modo que es un reactivo poco sensible. Conviene emplear la técnica con cobre.

6) El $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}$ amoniacal permite la caracterización del luminal solo cuando éste se halla al estado sólido. Por esta razón no es muy recomendable. Las formas cristalinas obtenidas son semejantes a las citadas en estudios anteriores. Es más conveniente trabajar sin cobre.

7) El SO_4Cu en etilendiamina da resultados negativos con el dial, a pesar de haberlo preparado en distintas formas. Por esta razón no se extendió su uso a los otros hipnóticos.

Los resultados obtenidos no coinciden con los datos por un trabajo anterior.

8) El I en solución N/1 y en presencia de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ sólido permite una rápida identificación del dial y del embutal, con los cuales se ensayó y también su diferenciación. Es más sensible para el embutal.

Este resultado coincide con el dado por Arreguine (31) (1949) pero aquí se describen también las formas dadas con el dial. Además se comprobó que en ausencia de la sal de amonio el dial no reacciona y el embutal origina otras formas cristalinas.

Es posible también el uso del $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ en solución al 5%, o en solución saturada, pero ésta última no es aconsejable. El exceso de

sal de amonio aumenta la sensibilidad del reactivo.

Conviene trabajar sin cobre.

A pesar de no tener referencias bibliográficas al respecto, se estudió la posibilidad de que un grupo de ferricianuros complejos actúen como reactivos microcristalinos teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos con los alcaloides.

Se ensayaron frente a veronal y luminal los siguientes compuestos:

$(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_2\cdot\text{NO}_3$; $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3\text{Pb}_3(\text{AcO})_{22}5\text{H}_2\text{O} + 0,2 \text{ AcOH}$; $(\text{Fe}(\text{CN})_6)\text{NH}_4\cdot\text{Pb}\cdot\text{AcOH}$; $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_2\text{NO}_3$ al 5 % + 0,2% AcOH + 0,2% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y también el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$.

No son eficaces; algunos forman precipitados no específicos y otros no precipitan.

En todos los casos ^{se ha hecho} un estudio de los cristales más detallado que en los trabajos anteriores, como así también una descripción de la influencia de un conjunto de factores.

El estudio minucioso de los cristales, la descripción de sus variaciones con las condiciones o la aparición de formas nuevas; la preparación y la concentración de las soluciones a utilizar y la determinación aproximada de hasta que concentraciones es posible la identificación no han sido dadas por la bibliografía existente o están incompletas.

[Firma]

[Firma]
Susana Castilo

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1 - OGIER Y KOHN ABEREST - Traité de Chimie Toxicologique - II t. (1924)
- 2 - KOHN ABEREST - Précis de Toxicologie (1948)
- 3 - BERNARDO ODDO - Chimica Farmaceutica e Tossicologica 2^a t.
- 4 - L. BARTHE - Toxicologie chimique (1918)
- 5 - DOURIS - Química toxicológica (1935)
- 6 - R. FAERE - Lecons de toxicologie
- 7 - ARDOINO MARTINI - Bases teóricas y experimentales de la microquímica (1937) (2)
- 8 - VAN ITALLIE Y VAN DER HEEN - J. de pharm. et chimie (7), 20, 337 (1919)
- 9 - R. FAERE - J. de pharm. et chimie 7, 26, 241-9 (1922)
- 10 - L. VAN ITALLIE y A. J. STERNHAUER - C.A. 1930 - 5934³
- 11 - C. STRZYZOWSKY y L. DEVERIN - Helv. Chim. Acta 16, 1288 (1933)
- 12 - IRWIN SHUTE - J. Ass. Off. Agr. Chem. 20, 553 - 55-80 (1937)
- 13 - Ass. Off. Agr. Chem. - Methods of Analysis Microchemical test 744 (1937)
- 14 - Journal of Ass. Off. Agr. Chem. 22-90 (1939)
- 15 - E. ROZIDETVENSKAYA - C.A. 1940 - 1276⁷
- 16 - Cl. GENOT - J. pharm. Belg. 8, 331 (1926)
- 17 - Cl. GENOT - J. pharm. Belg. 9, 261 (1927)
- 18 - ALFREDO RELEZZANO - Rev. Méd. y C. Afines 5, 868 (1943)
- 19 - ALFREDO RELEZZANO - Rev. Méd. y C. Afines 2, I (1939)
- 20 - L. ROSENTHALER - Mikrochemie 21, 215 (1937)
- 21 - M. J. PAPA VASSIOU y S.N. LIBERATO - J. Pharm. et Chimie 25, 586 (1937)
- 22 - SANCHEZ. Química Analítica Funcional 2, 362
- 23 - G. DENIGES - Bull. de travaux de la Societe de pharm. de Bordeaux 67, 165 (1929)

- 24 - G. DENIGES - Bull. de travaux de la Societe de pharm. de Bordeaux
153, (1930)
- 25 - G. DENIGES - Mikrochemie (N.S.) 3, 316 (1931)
- 26 - KERGONOU - Bull. Soc. pharm. Bordeaux 73, 53 (1935)
- 27 - F. SERVANTON - Bull. des trav. de la Soc. de pharm. de Bordeaux 221,
(1939)
- 28 - L. ROSENTHALER - C.A. 6167⁵ (1935)
- 29 - C.K. GLYCART (Chicago) J. Ass. Off. Agr. Chem. 20, 553 (1937)
- 30 - O. TUNBIAN - Journal Chem. Soc. of London 112, II, 551-3
- 31 - ARREGUINE - Rev. Assoc. Bioq. Arg. 14, N° 68, 13 (1949)
- 32 - G. H. WAGENAEER - C.A. 2454 1-3 (1944)
- 33 - J. J. L. Sevikker C.A. 396⁹ (1932)
- 34 - C.VAN ZYPP - Pharm.Weekblad 71 - 1075-87 (1934)
- 35 - E. MONTIGNIE - Bull. Soc. Chimique de France 5, 2, 373 (1935)
- 36 - C. VAN ZYPP - C.A. 5524 (1936)
- 37 - INAGAKI - C. A. 2761 (1933)
- 38 - HOFFMAN LA ROCHE 8 Co. A.G C.A. 573⁸ (1934)
- 39 - MULQUIST M.E. y C.F. Poe - Ind. Eng.Chem. Anal.Ed. 7,398-9 (1935)
- 40 - LYONS Y DOX; HEARGREAVES, NIXON - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14,
219 (1942)
- 41 - F. REIMERS - C. A. 5722 (1942)
- 42 - B. STEENBERG y A. GUTHEMBERG C.A. 4367 (1943)
- 43 - JESPERSEN y THONDAHL LARSEN - C.A. 3459 (1935)
- 44 - W. KOENING y KLUGE - C.A. 5048 (1930)
- 45 - DONALD, TABERN y N. HAUGEN - C.A. 2708 (1936)
- 46 - R. FISCHER - C.A. 100 (1928).
- 47 - O. EHRLSMAN y O. JOACHIMOGLU - C.A. 175 (1929)
- 48 - J. KREPELKA y V. SVARE - J. pharm.et chimie 8,28 (1938)

- 49 - KOZEIKA, NELSON y TATUM - C.A. 8651 (1939)
 - 50 - M. W. PESEZ - J. pharm. et chimie 28, 49 (1938)
 - 51 - OTTO SCHNIDER (Hoffman La Roche) C.A. 7587¹ (1935)
 - 52 - C. A. 5860³ (1935)
 - 53 - P. BOUCHEREAU - C.A. 8565⁷ (1938)
 - 54 - G. BECK - C.A. 3557 (1943)
 - 55 - A. SHEAD - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 496 (1937)
 - 56 - PAGET, DESODT y DAVID - Tesis de Nancy (1932)
-

I N D I C E

	Pág.
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>ANTECEDENTES</u>	2
<u>PARTE EXPERIMENTAL I</u>	
Soluciones de barbitúricos	18
Soluciones de pentobarbital sódico o embutal	18
Soluciones de dial	18
Soluciones de luminal	19
Soluciones de veronal	20
Soluciones de reactivos	22
Técnicas	25
<u>PARTE EXPERIMENTAL II</u>	
<u>EMBUTAL</u>	
Acido sulfúrico	26
Acido acético	33
Fosfato ácido di-amónico	39
Iodo (en presencia de sulfato de amonio)	43
Iodo	58
<u>PARTE EXPERIMENTAL III</u>	
<u>DIAL</u>	
Acido sulfúrico	66
Fosfato ácido di-amónico	73
Acido acético	78
Nitrato de plata amoniaca	81
Sulfato de cobre en etilendiamina	84
Iodo en presencia de sulfato de amonio	86
Iodo	91

PARTE EXPERIMENTAL IV

LUMINAL

Acido sulfúrico	92
Fosfato ácido di-amónico	98
Acido acético	109
Acetato de níquel amoniacal	116
Ferricianuros complejos de plomo	118
$(Fe(CN)_6)Pb_3(AcO_2).5H_2O + 0,2AcOH$	120
$(Fe(CN)_6)NH_4Pb.AcOH$	120
$(Fe(CN)_6)Pb_2NO_3$ al 5% + 0,2% AcOH + 0,2% AcO(NH ₄)	120
Ferricianuro de potasio	120

PARTE EXPERIMENTAL V

VERONAL

Acido sulfúrico	121
Fosfato ácido di-amónico	126
Acido acético	130
Nitrato de plata amoniacal	133
Sulfato de cobre amoniacal	140
Ferricianuros complejos de plomo	149

CONCLUSIONES	151
--------------	-----

BIBLIOGRAFIA	155
--------------	-----