

Tesis de Posgrado

Iauril Mercaptán : Estudio de las aplicaciones de este reactivo orgánico en análisis cualitativo

De Simone, José María

1962

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:

De Simone, José María. (1962). Iauril Mercaptán : Estudio de las aplicaciones de este reactivo orgánico en análisis cualitativo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1194_DeSimone.pdf

Cita tipo Chicago:

De Simone, José María. "Iauril Mercaptán : Estudio de las aplicaciones de este reactivo orgánico en análisis cualitativo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1194_DeSimone.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

1194

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Lauril mercaptán
estudio de las aplicaciones
de este reactivo orgánico
en análisis cualitativo.

José María De Simone

Resumen presentado para optar al título de

Doctor en Química

Año 1962

1194

P. O. V. B. A.

RESUMEN DE TESIS

LAURIL MERCAPTAN

Estudio de las aplicaciones de este reactivo orgánico en análisis cualitativo

El lauril mercaptán es un tioalcohol derivado del dodecílico en el cual ha sido substituido el oxígeno por el azufre. Luego de una cuidadosa serie de ensayos quedó evidenciada su adaptabilidad para ser usado como reactivo en analítica inorgánica.

El lauril mercaptán fué ensayado como reactivo para todos los cationes que usualmente componen las marchas sistemáticas. Los únicos que reaccionaron fueron: plata, mercurio-mercurioso, plomo, bismuto y cadmio.

Esta primera serie se realizó variando el medio con diferentes ácidos y álcalis y también en presencia de iones complejantes. La reacción del lauril mercaptán con los cinco cationes indicados genera tres colores diferentes a saber:

CATION	MEDIO EN PRESENCIA	Obs.
Ag ⁺	NO ₃ H (3N)	flóculo blanco
Hg ₂ ⁺⁺	AcOH (c)	" negro
Pb ⁺⁺	HONH ₄ (c)	" amarillo
Bi ⁺⁺⁺	AcOH (c)	" anaranjado
Cd ⁺⁺	HONH ₄ (3N)	" blanco

Los cationes que dán un color similar pueden ser distinguidos variando el medio; con este recurso se obtienen reacciones específicas

F.C.E.V.H.-B.A.

Ag^+ + IM (en medio NO_3H) dá un flóculo blanco.
 Cd^{++} + IM (en medio NO_3H) no dá reacción aparente.
 Bi^{+++} + IM (en medio HCl) dá un flóculo anaranjado.
 Pb^{++} + IM (en medio HCl) no dá reacción aparente.
 Hg_2^{++} + IM (en cualquier medio) dá un flóculo negro.

Los valores de Límite de Identificación y Límite de Concentración obtenidos con el lauril mercaptán para los diferentes cationes son los siguientes:

Ag^+	L.I.	25	L.C.	1,0 /	20. 000
Pb^{++}	L.I.	50	L.C.	1,0 /	50. 000
Hg_2^{++}	L.I.	6	L.C.	1,2 /	100. 000
Bi^{+++}	L.I.	1	L.C.	1,0 /	1500. 000
Cd^{++}	L.I.	250	L.C.	2,5 /	10. 000

Finalmente se concluye que el lauril mercaptán puede ser usado como reactivo para certificar la identidad del catión *asistado* o para reconocerlos por ensayo directo de la solución que lo contiene.

Este reactivo fué modificado por dilución en diferentes solventes a los efectos de obtener reacciones más netas. Los solventes empleados fueron: acetato de etilo, eter de petróleo, cloroformo, y tetracloruro de carbono.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Lauril Mercaptán

estudio de las aplicaciones
de este reactivo orgánico
en análisis cualitativo

José María De Simone

Tesis presentada para optar al título de

Doctor en Química

1134

Año 1962

FOYBA

Los trabajos fueron realizados en el laboratorio de

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

En virtud de ello agradezco al titular de la Catedra

Dr. Arnoldo Ruspini y Dr. A. Guerrero

quienes colaboraron en la revisión y programación y
a todos aquellos que de una manera u otra facilitaron
mi labor.

PLAN

1° INTRODUCCION

Lauril mercaptán, descripción y propiedades.

2° PARTE EXPERIMENTAL

a - lauril mercaptán como reactivo para : plata, mercurioso
plomo, bismuto y cadmio.

b - idem anterior pero extrayendo con acetato de etilo.

c - "" "" eter de petróleo

d - "" "" cloroformo.

e - "" "" tetracloruro de
carbono.

f - ensayos en placa y sobre papel.

g - límite de identificación y límite de concentración.

h - lauril mercaptán como reactivo para ensayos aislados.

i - ensayos de marcha con lauril mercaptán como reactivo.

3° DISCUSION DE LOS RESULTADOS

4° CONCLUSIONES

5° BIBLIOGRAFIA

FOYBIA
LISTA DE ABREVIACIONES

ta. - temperatura ambiente.

te. - temperatura de ebullición. En general todos los ensayos se efectuaron por duplicado, a temperatura ambiente y luego colocandoe el tubo de ensayos en un baño de agua a ebullición. Esta técnica demostró ser de utilidad en algunos casos por la notable diferencia del mismo ensayo según la temperatura. Nota: en algunos casos no se ha podido trabajar a la temperatura de un baño de agua en ebullición y se usaron temperaturas inferiores. Ej. en el caso de usar medio amoniacal concentrado.

ppdo. - precipitado.

fo. - flóculo. El lauril mercaptán es un líquido menos denso que el agua, por lo tanto aparece como una capa superficial oleosa sobre la solución contenida en un tubo de ensayos. En el caso de reaccionar con alguno de los cationes contenidos en la solución, la fase superficial oleosa desaparece para dar lugar a la formación de una masa, en general compacta, de naturaleza untuosa.

coag. - coágulo.

ppdo.gel. - precipitado gelatinoso o de aspecto gelatinoso.

anaranj. - amaranjado.

fs. - fase solvente. Esta abreviatura se aplica, en general, a la fase no miscible con la solución del catión que se inves-

FOYHBA

-tiga, compuesta de un solvente apropiado y lauril mercaptán. Ej. : fs. amarilla, significa que la fase oleosa no miscible con la solución acuosa del catión toma color amarillo. Esto puede ser el resultado de la disolución del compuesto formado por la reacción del lauril mercaptán con el catión, en seno del solvente.

LM. - lauril mercaptán.

LMC.- lauril mercaptán en cloroformo.

IMA.- " " " en acetato de etilo.

IME.- " " " en eter de petróleo.

IMT.- " " " en tetracloruro de carbono.

INTRODUCCION

La concurrencia del lauril mercaptán y una sal soluble de plomo originó un compuesto amarillo intenso con aspecto de pasta oleosa y un ligero olor, característico del lauril mercaptán. La pasta es untuosa al tacto con un ligero poder detergente y no ataca la piel.

La reacción descrita fué de mi interés inmediato y comencé una sistemática serie de ensayos en diversos medios y con concentraciones de plomo variables y extrayendo con diversos solventes, para obtener reacciones más netas. Esta primera etapa me convenció de la posibilidad del lauril mercaptán como reactivo para el plomo y me indujo a estudiar su aplicación a otros cationes. Tambien era necesario conocer la especificidad o selectividad del reactivo para los distintos cationes.

Frente al conjunto de datos obtenidos en la primera etapa quedó evidenciada la posibilidad del lauril mercaptán como reactivo de aplicación en el campo analítico inorgánico.

En consecuencia se dió comienzo al siguiente trabajo que habrá de demostrar la tesis propuesta.

LAURIL MERCAPTAN

descripción y propiedades

Al sustituir el oxígeno de los alcoholes con azufre, se obtienen los tioalcoholes. Esta clase de compuestos derivan del hidrogeno sulfurado y por esta razón se llamaron sulfuros.

Los tioalcoholes conservan el grupo sulfhidrilo que les confiere propiedades ligeramente ácidas; se disuelven en soluciones concentradas de potasa cáustica y son capaces de formar sales con los metales .

Dicha reacción fué observada , por primera vez , entre el óxido amarillo de mercurio y la solución alcohólica del sulfhidrato de etilo, que por ello se llamo mercaptán, contracción de la frase latina con la cual fueron expresadas sus propiedades : "corpus mercurio aptum o mercurio captans " .

Un método catalítico de preparación, se funda en hacer pasar a través de un tubo que contiene óxido de torio calentado a 300 - 350 °C , una mezcla de hidrógeno sulfurado y vapores de alcohol(dodecanol) .



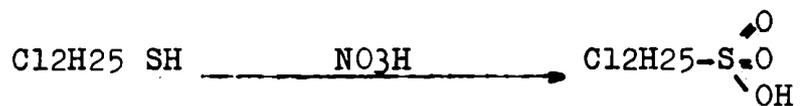
Los mercaptanes son líquidos poco densos, incoloros, casi insolubles en agua pero solubles en alcohol y eter.

A pesar de subsistir la misma relación de isología, los mercaptanes tienen un punto de ebullición notablemente inferior al de los alcoholes respectivos, anomalía que se atribuye al mayor grado de asociación de la molécula alcohólica, por puente hidrogeno.

El ácido sulfúrico no forma sulfatos como sucede con los alcoholes sino que es reducido a dióxido de azufre, en tanto que los mercaptanes se oxidan a bisulfuros .



Los mercaptanes, en general, hervidos con ácido nítrico concentrado dan fácilmente como producto final el ácido sulfónico respectivo.



PARTE EXPERIMENTAL

Técnica Operativa

Los ensayos que se describirán en la primera serie tienen un carácter estrictamente cualitativos. El fin de estos es obtener la mayor información posible sobre el comportamiento del lauril mercaptán, en diversos medios y referido a los cinco cationes que demostraron reaccionar adecuadamente con él.

Material Empleado

Se usaron tubos de ensayo comunes los cuales fueron acotados a 5ml. de capacidad. Las medidas se hicieron con pipetas y goteros comunes. Las comparaciones de color fueron hechas contra un vidrio blanco y con luz diurna. Las soluciones de los cationes se llevaron al medio ácido o alcalino anotadas, agregando al tubo de ensayos el volumen equivalente de las soluciones concentradas de los mismos y luego llevando a volumen con agua destilada. Las soluciones tipo de cada catión se prepararon con drogas para análisis empleando las técnicas que se describen en la parte cuantitativa.

Método

En cada tubo se ajustó la concentración del catión y el medio y finalmente se llevó a volumen con agua destilada. Luego se agregaron tres gotas de LM., éste es un líquido menos denso que el agua y flota en la superficie sin disolverse. Para visualizar inmediatamente la reacción debe emulsionarse por medio de una varilla, esto no es imprescindible pero ahorra tiempo. El producto de la reacción es un flóculo untuoso que se adhiere firmemente a las paredes del tubo dificultando su limpieza. Este flóculo flota en la superficie del líquido y puede ser extraído con una varilla de punta cuchara. El producto así obtenido, se mantiene, casi indefinidamente, sin alteración.

CUADRO N° I

A 5 ml. de solución conteniendo mg./ml. de Ag^+ se le agregó 3 gotas de IM variando el medio como se indica a continuación.

ClH	12N	ta.	ppdo. blanco	
	3N	ta.	ppdo. blanco	
		te.	se disuelve quedando dos fases límpidas.	
	0,3N	ta.	débil positivo, fo. blanco.	
No3H	15N	ti.	fo. blanco superficial	
		te.	" "	que luego al enfriar se acentúa
	3N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
	0,3N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
SO4H2	18N	ta.	fo. blanco	
		te	" "	" "
	3N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
	0,3N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
AcOH	17 N	ta.	fo. blanco	
		te.	" "	" "
	3 N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
	0,3 N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
HONH4	15N	ta.	fo. blanco	
		te	" "	" "
	3N	ta.	" "	" "

HONa	2 N	ta. fo. blanco , ppdo. pardo de Ag ₂ O
		te. "" ""
	1 N	ta. "" ""
		te. "" ""
	0,2 N	ta. "" ""
		te. "" ""

CNK	sat.	ta. fo. blanco
		te. "" ""
	1:1	ta. "" ""
		te. "" ""
	dil.	ta. "" ""
		te. "" ""

SCNK	sat.	ta. fo. blanco
		te. "" ""
	1:1	ta. "" ""
		te. "" ""
	dil.	ta. "" ""
		te. "" ""

Nota De acuerdo a los datos obtenidos el catión Ag⁺ reacciona con el LM en todos los medios en forma satisfactoria. Sin embargo la más neta (y luego veremos útil) resulta la de medio nítrico 15N - 3N . Naturalmente la reacción más ambigua es la que se realiza en medio clorhídrico.

CUADRO N° II

A 5 ml. de solución conteniendo lmg./ml. de Pb^{++} se le agregó 3 gotas de LM variando el medio como se indica a continuación.

SO_4H_2	18	N	ta.	formación de un coágulo superf. rojo
			te.	"" "" ""
	3	N	ta.	fo. amarillo, ppdo. blanco
			te.	soluc. incolora, ppdo. blanco
	0,3	N	ta,	fo. amarillo, ppdo. blanco
			te.	soluc. incolora, ppdo. blanco
ClH	12	N	ta.	cágulo superficial blanco, solución incolora
			te.	disolución amarilla, enfriando fo. rojo
	3	N	ta.	dudoso fo. blanco, Cl_2Pb ppdo. blanco
			te.	disolución incolora.
	0,3	N	ta.	fo. amarillo, ppdo. blanco
			te.	disolución total
NO_3H	15	N	ta.	coágulo amarillo, solución límpida
			te.	violento desprendimiento de NO_2
	3	N	ta,	solución incolora, gotas de LM incoloras
			te.	"" "" ""
	0,3	N	ta.	coloración amarilla superficial del LM .
			te.	decoloración total
AcOH	17	N	ta.	fo. amarillo, solución incolora.
			te.	solución incolora del LM
	3	N	ta.	fo. amarillo, solución incolora
			te.	solución incolora
	0,3	N	ta.	solución incolora, fo. amarillo
			te.	solución incolora

HONH4	15 N	ta. fo. amarillo, sal básica blanca de Pb
		te. "" "" ""
	3 N	ta. "" " "
		te. "" " "
	0,3 N	ta. "" " "
		te. "" " "

HONa	2 N	ta. fo. amarillo
		te. "" ""
	1 N	ta. "" ""
		te. "" ""
	0,2 N	ta. fo. amarillo, ppdo. blanco
		te. "" "" "" ""

CNK	sat.	ta. fo. amarillo, ppdo. blancos
		te. "" "" ""
	1:1	ta. "" "" ""
		te. "" "" ""
	dil.	ta. "" "" ""
		te. "" "" ""

SCNH4	sat.	ta. fo. amarillo, solución incolora
		te. "" "" ""
	1:1	ta. "" "" ""
		te. "" "" ""
	dil.	ta. "" "" ""
		te. "" "" ""

Nota . La reacción en medio amoniacal resulta ser la más efectiva. No obstante, deberán tenerse en cuenta las reacciones en medio nítrico (3N) ~~en~~ y las reacciones en medio acético concentrado, éstas nos permitirán diferenciar Pb de bismuto.

CUADRO N° III

A 5 ml. de solución conteniendo lmg./ ml. de Hg^{++}_2 se le agregó 3 gotas de LM variando el medio como se indica a continuación.

SO ₄ H ₂	18	N	ta.	fo. negro, solución límpida.
			te.	desaparece el fo. o, al menos, es menos
	3	N	ta.	fo. negro / sensible.
			te.	" " "
	0,3	N	ta.	" "
			te.	" "
ClH	12	N	ta.	fo. negro solución límpida.
			te.	desaparece el fo. negro quedando la solución
	3	N	ta.	fo. negro, calomel en suspens. / límpida
			te.	fo. negro finamente dividido en superficie.
	0,3	N	ta.	fo. negro, calomel en suspens.
			te.	" " " "
NO ₃ H	15	N	ta.	fo. negro
			te.	se destruye desprendiendo NO ₂
	3	N	ta.	fo. negro
			te.	" " finamente dividido en la superf.
	0,3	N	ta.	" "
			te.	" "
AcOH	17	N	ta.	fo. negro
			te.	disminuye la sensibilidad
	3	N	ta.	fo. negro
			te.	" "
	0,3	N	ta.	" "
			te.	" "

HONH4	15	N	ta.	fo.	negro
			te.	""	""
	3	N	ta.	""	""
			te.	""	""
	0,3	N	ta.	""	""
			te.	""	""

HONa	2	N	ta.	fo.	negro
			te.	""	""
	1	N	ta.	""	""
			te.	""	""
	0,2	N	ta.	""	""
			te.	""	""

CNK	sat.	N	ta.	""	""
			te.	""	""
	1:1		ta.	""	""
			te.	""	""
	dil.		ta.	""	""
			te.	""	""

SCNH4	sat.		ta.	""	""
			te.	""	""
	1:1		ta.	""	""
	dil.		te.	""	""

Nota. La reacción del LM con el mercurio en su estado monovalente tiene efecto independientemente del medio.

La sensibilidad de la reacción es notable, como se verá luego.

CUADRO N° IV

▲ 5 ml. de solución con 1 mg./ml. de Bi^{+++} se le agregó
3 gotas de IM variando el medio como se indica a continuación.

ClH	12 N	ta.	no dá reacción aparente
		te.	solución homogénea amarilla
	3 N	ta.	fo. amarillo-anaranj.
		te.	capa superf. anaranjada del IM
0,3 N	ta.	fo. anaranj.	
	te.	capa superf. anaranj.	
NO ₃ H	15 N	ta.	capa superf. aceitosa anaranj.
		te.	"" "" "" rojo-parda.
	3 N	ta.	fo. anaranj.
		te.	capa superf. anaranj.
0,3 N	ta.	fo. anaranj.	
	te.	capa superf. anaranj.	
SO ₄ H ₂	18 N	ta.	fo. blanco.
		te.	capa superf, roja-anaranj.
	3 N	ta.	fo. anaranj.
		te.	capa superf. amarilla aceitosa.
0,3 N	ta.	fo. anaranj.	
	te.	capa superf. amarilla aceitosa.	
AcOH	17 N	ta.	(k)
		te.	(l)
	3 N	ta.	fo. anaranj.
		te.	capa aceitosa anaranj.
0,3 N	ta.	fo. anaranj.	
	te.	capa aceitosa anaranj.	

HONH4 15 N ta. fo. superf. anaranj., ppdo. gel. anaranj.
 te. "" "" ""
 8 N ta. "" "" ""
 te. "" "" ""
 0,3 N ta. "" "" ""
 te. "" "" ""

HONa 2 N ta. fo. superf, anaranj. , ppdo. gel. anaranj.
 te. "" "" ""
 1 N ta. "" "" ""
 te. "" "" ""
 0,2 N ta. "" "" ""
 te. "" "" ""

CNK sat. ta. fo. anaranj., ppdo. gel. anaranj.
 te. "" "" ""
 1:1 ta. "" "" ""
 te. "" "" ""
 dil. ta. "" "" ""
 te. "" "" ""

SCNNH4 sat. ta. fo. anaranj., solución anaranj.
 te. capa aceitosa anaranjada, solución anaranj.
 1:1 ta. fo. anaranj., solución incolora.
 te. capa aceitosa anaranj., solución incolora.
 dil. ta. fo. anaranj., solución incolora.
 te. capa aceitosa anaranj., solución incolora.

Nota. En medio ácido acético (17N) , con tres gotas de IM se forma un flóculo muy intenso que llena todo el tubo de ensayo. Por centrifugación se separan perfectamente dos regiones de color anaranjado, una es un precipitado muy abundante semicristalino, la otra (normal) permanece

en forma de flóculo superficial.

Por calentamiento el precipitado se disuelve fácilmente, quedando la solución incolora; por su parte el flóculo se transforma en una capa superficial aceitosa de color amarillo.

Esto último se repite en los demás ensayos realizados y es un dato de mucho interés pues ninguno de los ensayos con los otros cationes da un resultado similar.

Por lo tanto, éste es un verdadero ensayo para análisis aislado, si a esto añadimos la sensibilidad que posee, se concluye su utilidad en la investigación de Bi.

CUADRO N° V

A 5 ml. de solución con $\text{mg./ ml. de Cd}^{++}$ se le agregó
3 gotas de LM variando el medio como se indica a continuación.

ClH	12 N	ta.	no hay reacción aparente.
		te.	"" "" ""
	3 N	ta.	"" "" ""
		te.	"" "" ""
	0,3 N	ta.	débil coágulo blanco.
		te.	se disuelve totalmente.
NO ₃ H	15 N	ta.	no hay reacción aparente
		te.	"" "" ""
	3 N	ta.	muy débil turbidez blanca
		te.	disolución incolora.
	0,3 N	ta.	fo. blanco
		te.	disolución incolora.
SO ₄ H ₂	18 N	ta.	débil fo. blanco rojizo
		te.	anillo rojo en la superficie (1) .
	3 N	ta.	fo. blanco
		te.	disolución incolora
	0,3 N	ta.	fo. blanco
		te.	disolución incolora
AcHO	17 N	ta.	fo. blanco, suspensión blanca.
		te.	disolución incolora
	3 N	ta.	fo. blanco, suspensión blanca.
		te.	disolución del fo., solución con suspensión /blanca
	0,3 N	ta.	fo. blanco, solución incolora y limpia.
		te.	disolución incolora

HONNH₄ 15 N ta. abundante fo. blanco, solución límpia.
te. "" "" ""

3 N ta. fo. blanco, solución límpia.
te. "" "" ""

0,3 N ta. "" "" ""
te. "" "" ""

HONa 2 N ta. fo. blanco superficial y ppdo. de (HO)2Cd
te. "" "" ""

1 N ta. "" "" ""
te. "" "" ""

0,2 N ta. "" "" ""
te. "" "" ""

CNK sat. ta. fo. blanco.
te. "" ""

1:1 ta. "" ""
te. "" ""

dil. ta. "" "" y ppdo. de (CN)2 Cd
te. "" "" ""

SCNNH₄ sat. ta. fo. blanco solución incolora.
te. "" "" ""

1:1 ta. "" "" ""
te. "" "" ""

dil. ta. "" "" ""
te. "" "" ""

Nota. (1) El ensayo en medio sulfúrico, en el que se forma el anillo rojo, es sumamente importante pues nos permite diferenciar clara y rápidamente el flóculo blanco proveniente del Cd del de la Ag el cual no dá esta reacción.

Con respecto a esta reacción debe interpretarse con cuidado; posteriores pruebas demostraron que el IM solo y con los demás cationes citados en presencia del sulfúrico concentrado reaccionan (con velocidades diferentes) desprendiendo gases.

La técnica usada fué : preparar el medio, luego enfriar, mantener el tubo vertical e inmovil en la gradilla y por las paredes deslizar 3 ó 4 gotas de IM.

La reacción a los 50-70 segundos , formandose lentamente el anillo una vez alcanzada la máxima intensidad permanecerá estable por 4 - 6 minutos.

SERIE LMA

Para buscar reacciones más nítidas se ha desarrollado este reactivo, LM en acetato de etilo. Al agregar un mayor volumen del reactivo se consigue que el flóculo ocasionado por el LM, al reaccionar con distintos cationes, se disuelva en todo el volumen del disolvente y por lo tanto, el color generado sea más evidente ,

Por otra parte se ha comprobado que es posible extraer efectivamente el catión, cuando está en pequeñas cantidades, por sucesivos agregados de reactivo. Aún cuando no se ha comprobado para todos los casos se puede afirmar que se seleccionaron estas reacciones porque la extracción es cuantitativa.

COMPOSICION DEL REACTIVO

Lauril mercaptán	10 %
Acetato de etilo	90 %

CUADRO N° VI

A 5 ml. de solución con mg./ml. de Ag^+ se le agregaron 2 ml. del reactivo **IMA** variando el medio como se indica a continuación.

NO_3H	15	N	ta.	se produce un intenso desprendimiento de $\text{NO}_2(\text{I})$		
			te.	se decolora lentamente.		
	3	N	ta.	se forma fo. blanco muy lentamente		
			te.	el fo. se torna rojizo		
	0,3	N	ta.	fo. blanco muy neto		
			te.	el fo. se torna rojizo		
AcOH	17	M	ta.	fo. blanco, extraído por el acetato de etilo		
			te.	ppdo. fino blanco-amarillento		
	3	N	ta.	fo. disuelto en la fase solvente.		
			te.	""	""	""
	0,3	N	ta.	""	""	""
			te.	""	""	""
HONH_4	15	N	ta.	fo. blanco		
			te.	""	""	
	3	N	ta.	""	""	
			te.	""	""	
	0,3	N	ta.	""	""	
			te.	""	""A	
SCNNH_4	sat.		ta.	fo. blanco		
			te.	""	""	
	1:1		ta.	""	""	
			te.	""	""	
	dil.		ta.	""	""	
			te.	""	""	

Nota. Todas las reacciones son muy netas, no obstante la citada en §1) y la precipitación en medio acético concentrado son las más útiles por su especificidad una y por proporcionar un método de separación gravimétrico la otra.

CUADRO VII

A 5 ml. de solución con 1mg./ ml. de Pb^{++} se le agregó 2ml. del reactivo IMA variando el medio como se indica a continuación.

SO ₄ H ₂	18 N	ta.	no hay reacción aparente.	
		te.	anillo rojo estable	
	3 N	ta.	no hay reacción aparente, ppdo. SO ₄ Pb	
		te,	" "	" "
	0,3 N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
AcOH	17 N	ta.	no hay reacción aparente.	
		te.	" "	" "
	3 N	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
	0,3 N	ta.	fs. amarilla.	
		te.	se decolora.	
HONNH ₄	15 N	ta.	fo. amarillo	
		te.	" "	, se intensifica
	3 N	ta.	fo. anaranj. (I)	
		te.	" "	(II)
	0,3N	ta.	" "	
		te.	" "	
SCNNH ₄	sat.	ta.	fo. amarillo claro.	
		te.	" "	" "
	1:1	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "
	dil.	ta.	" "	" "
		te.	" "	" "

Nota. Se concluye que el medio más favorable es el amoniacal.(I)
Es interesante notar (II) que si el fo. amarillo se calienta a baño maría luego de unos tres minutos funde y se forma una capa superficial amarilla; al enfriarlo coagula anaranjado-rojizo.
El flóculo toma gran resistencia y puede usarse separándolo mecánicamente.

CUADRO N° VIII

A 5ml. de solución con un mg./ml. de Hg^{++}_2 se le agrego 2ml. del reactivo IMA variando el medio como se indica a continuación.

NO3H 15 N	ta.	desprende NO2 ,la solución toma color verde.
	te.	decolora
3 N	ta.	fo. negro
	te.	anillo rojo que por enfriamiento dá un fo. rojo
0,3 N	ta,	fo. negro
	te.	se disuelve
AcOH L7N	ta.	fo. negro-marrón abundante
	te.	disolución total luego se observara un fo. obs- /curo.
3 N	ta.	ppdo. negro-marrón y fo. negro-marrón compacto.
	te.	el ppdo. se disuelve, el fo. queda
0,3 N	ta.	fo. negro-marrón
	te.	" " "
HONNH415N	ta.	fo. negro
	te.	" " "
3 N	ta.	" " "
	te.	" " "
0,3 N	ta.	" " "
	te.	" " "
SCNNH4 sat.	ta.	fo. negro
	te.	" " "
$\frac{1}{2}$	ta.	" " "
	te.	" " "
dil.	ta.	" " "
	te.	" " "

Nota. La reacción más característica se presenta en medio acético, la consistencia que toma el flóculo es notable por su ~~consistencia~~ aspecto, brillo metálico.

CUADRO N° IX

A 5ml. de solución con 1mg./ml. de Bi^{+++} se le agrgó 2ml. del reactivo LMA variando el medio como se indica a continuación.

SO4H2	18 N	ta.	anillo rojo
		te.	" "
	3 N	ta.	fs. amarilla
		te.	" "
0,3 N	ta.	fo. amarillo	
	te.	" "	, funde dando fs. amarilla
AcOH	17 N	ta.	abundante ppdo. amarillo (I)
		te.	se disuelve
	3 N	ta.	fo. anaranj. y turbidez amarilla en la soluc.
		te.	fs. amarilla
0,3 N	ta.	fo. anaranj.	
	te.	fs. amarilla	
HONH4	15 N	ta.	fo. anaranj.
		te.	fs. "
	3 N	ta.	fo. "
		te.	fs. "
0,3 N	ta.	fo. "	
	te.	fs. "	
HONa	2 N	ta.	fo. anaranj. $(\text{HO})_3\text{Bi}$ ppdo.
		te.	fo. " , solución sin ppdo'
	1 N	ta.	" " $(\text{HO})_3\text{Bi}$ ppdo.
		te.	" " , solución sin ppdo.
0,2 N	ta.	" " $(\text{HO})_3\text{Bi}$ ppdo.	
	te.	" " " "	

Nota. (I) Esta reacción nos permite diferenciar Bi^{+++} de Pb^{++} de una manera muy neta, lo cual es muy necesario pues el color de ambos flóculos es similar cuando se trabaja con LM solo.

CUADRO N° X

A 5ml. de solución con $1\text{mg./ml. de Cd}^{++}$ se le agregó 2 ml. del reactivo LMA variando el medio como se indica a continuación.

SO₄H₂ 18 N ta. ligera turbidez blanca en la solución.

te. " " "

3 N ta. fs. blanco opalescente.

te. " " "

0,3 N ta. " " "

te. " " "

AcHO 17 N ta. opalescencia blanca en toda la solución

te. " " "

8 N ta. " " "

te. " " "

0,3 N ta. " " "

te. " " "

HONH₄ 15 N ta. fo. blanco intenso

te. se disuelve

3 N ta. fo. blanco

te. " "

0,3 N ta. " "

te. " "

HONa 2 N ta. fo. blanco

te. " "

1 N ta. " "

te. " "

0,2 N ta. " "

te. " "

Nota. Evidentemente el medio más apropiado para esta reacción resulta ser el amoniacal, aproximadamente 3N

SERIE LMC

Como ya se dijo para el LMA, tambien con mayor volumen de este reactivo se consigue que el flóculo ocasionado por el lauril mercaptán , alreaccionar con los distintos cationes, se disuelva en todo el volumen de disolvente y por lo tanto el color generado sea más evidente.

Valen conclusiones similares a las de LMA /

COMPOSICIÓN DEL REACTIVO

Lauril mercaptán	10 %
Cloroformo	90 %

CUADRO N° XI

A 5ml. de solución con 1mg./ml. de Ag^+ se le agregó 2ml. del reactivo IMC variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	15	N	ta.	fs. blanca, solución incolora.		
			te.	se descompone dando NO ₂		
	3	N	ta.	fs.	blanco	amarillenta
			te.	" "	" "	" "
0,3	N	ta.	" "	" "	" "	
		te.	" "	" "	" "	
AcOH	17	N	ta.	fs. blanca y solución opalescente blancusca		
			te.	" "	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "	" "
			te.	" "	" "	" "
0,3	N	ta,	" "	" "	" "	
		te.	" "	" "	" "	
SO ₄ H ₂	18	N	ta.	fo. rosado superficial		
			te.	se descompone		
	3	N	ta.	fs.	blanco	
			te.	" "	" "	
0,3	N	ta.	" "	" "		
		te.	" "	" "		
HONH ₄	15	N	ta.	fo. blanco neto y voluminoso (I)		
			te.	" "	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "	" "
			te.	" "	" "	" "
0,3	N	ta.	" "	" "	" "	
		te.	" "	" "	" "	

Nota. La apariencia de la gota de **IMC** al agitarla con la solución (I) es la de un flóculo blanco y voluminoso, de consistencia pastosa que se deposita en el fondo del tubo. La reacción es muy neta, pero debe tenerse en cuenta el hecho de que la Ag^+ ppta. como Ag_2O pardo. El Ag_2O se redisuelve con exceso de amoníaco y esto debe tenerse presente a los efectos de evitar errores.

CUADRO N° XII

A 5ml. de solución con lmg./ ml. de Pb^{++} se le agregaron 2ml. del reactivo LMC variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	15 N	ta.	la fs. toma un color amarillento.
		te.	reacción violenta con desprendimiento NO ₂
	3 N	ta.	fs. amarilla.
		te.	"" ""
0,3 N	ta.	"" ""	
	te.	"" ""	
ClH	12 N	ta.	lafs. en la base del tubo permanece incolora
		te.	"" "" ""
	3 N	ta.	fs. incolora ppdo. de C_12Pb
		te.	"" "" , el ppdo. se disuelve
	0,3 N	ta.	"" "" , ppdo. de Cl_2Pb
		te.	"" "" , el ppdo se disuelve
AcOH	17 N	ta.	no hay cambio aparente
		te.	"" "" ""
	3 N	ta.	"" "" ""
		te.	"" "" ""
	0,3 N	ta.	"" "" ""
		te.	"" "" ""
HONH ₄	15 N	ta.	la fs. inferior se amarillea, suspensión blanca.
		te.	"" "" ""
	3 N	ta.	"" "" ""
		te.	"" "" ""
	0,3 N	ta.	"" "" ""
		te.	"" "" ""

Nota. Ninguna de las reacciones presentan interés, no son definidas y carecen de sensibilidad.

CUADRO N° XIII

A 5 ml. de solución con mg./ml de Hg_2^{++} se le agregó 2 ml del reactivo LMC variando el medio como se indica a continuación.

ClH	N	ta.	se observa la formación de un fo. negro en el fondo del tubo.
		te.	se disuelve el $\text{Cl}_2 \text{Hg}_2$ formado
3	N	ta.	se observa la formación de un fo. negro
		te.	se disuelve el $\text{Cl}_2 \text{Hg}_2$ formado
0,3	N	ta.	""
		te.	""
NO3H	15	N	ta. fo. pardo en fondo del tubo
		te.	desprende vapores NO_2
3	N	ta.	fo. negro en el fondo del tubo
		te.	desaparece
0,3	N	ta.	fo. negro en el fondo del tubo.
HONH4	15	N	ta. la formación de OHg_2 negro no permite observar /la reacción.
		ta.	""
3	N	ta.	""
		te.	""
0,3	N	ta.	""
		te.	""
HONa	2	N	ta. la formación de OHg_2 negro no permite observar /la reacción.
		ta	""
1	N	ta.	""
		te.	""
0,2	N	ta.	""
		te.	""

Nota. La reacción que tiene lugar en medio nítrico es muy
límpia pues la gota de LMC, que originalmente es cris-
talina, toma un color negro brillante que al calentarse
desaparece quedando una solución límpida e incolora.

4/4

CUADRO N° XIV

A 5 ml. de solución con mg./ml. de Bi^{+++} se le agregó 2 ml. del reactivo LMC variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	15	N	ta.	la gota se colorea de anaranj., solución incolora
			te.	" " " "
	3	N	ta.	" " " "
			te.	" " " "
0,3	N	ta.	" " " "	
		te.	" " " "	
ClH	12	N	ta.	la gota se colorea de anaranj., solución incolora
			te.	" " " "
	3	N	ta.	" " " "
			te.	" " " "
0,3	N	ta.	" " " "	
		te.	" " " "	
AcOH	17	N	ta.	gota anaranj. , ppdo. microcristalino abundante.
			te.	" " " " , ppdo. se disuelve.
	3	N	ta.	" " " " , solución incolora.
			te.	" " " " " "
0,3	N	ta.	" " " " " "	
		te.	" " " " " "	
HONH ₄	15	N	ta.	gota anaranj., ppdo. de (OH) ₃ Bi blanco.
			te.	" " " " " "
	3	N	ta.	" " " " " "
			te.	" " " " " "
0,3	N	ta.	" " " " " "	
		te.	" " " " " "	

Nota. Las cuatro reacciones citadas resultan muy netas y tienen la ventaja de poder separarse las dos fases con mucha facilidad; tambien puede procederse al lavado de la gota con agua u otro medio no miscible con el cloroformo.

CUADRO N° XV

A 5 ml. de solución con 1mg./ ml. de Cd^{++} se le agregó 2 ml. del reactivo LMC variando el medio como se indica a continuación.

SO₄H₂ 38 N ta. no hay reacción aparente.

te. "" ""

3 N ta. "" ""

te. "" ""

0,3 N ta. "" ""

te. "" ""

AcOH 17 N ta. no hay reacción aparente.

te. "" ""

3 N ta. "" ""

te. "" ""

0,3 N ta. "" ""

te. "" ""

HONH₄ 15 N ta. gota con ligera turbidez blanca.

te. "" ""

3 N ta. "" ""

te. "" ""

0,3 N ta. "" ""

te. "" ""

HONa 2 N ta. "" ""

te. "" ""

1 N ta. "" ""

te. "" ""

0,2 N ta. "" ""

te. "" ""

Nota. El LMC no es efectivo para el Cadmio.

SERIE LME

Lo dicho para el LMA y LMC es válido con este reactivo.

COMPOSICION DEL REACTIVO

Lauril mercaptán	10 %
Eter de petróleo	90 %

CUADRO N° XVI

A 5 ml. de solución con lmg./ ml. de Ag^+ se le agregaron 2 ml. del reactivo LME variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	15	N	ta.	fo. blanco en fs. solvente.
			te.	se descompone desprendiendo NO ₂
	3	N	ta.	fo. blanco en fs.
			te.	" " " "
	0,3	N	ta.	" " " "
			te.	" " " "
AcOH	17	N	ta.	fo. amarillento en fs. muy neto.
			te.	se hace más notable
	3	N	ta.	fo. amarillento en fs. muy neto.
			te.	" " " "
	0,3	N	ta.	" " " "
			te.	" " " "
SO ₄ H ₂	18	N	ta.	anillo rojo en la superf.
			te.	se intensifica por calentamiento cuidadoso.(1)
	3	N	ta.	fo. blanco en fs.
			te.	" " " "
	0,3	N	ta.	" " " "
			te.	" " " "
HONH ₄	15	N	ta.	opalescencia blanca en fs.
			te.	fo. blanco neto.
	3	N	ta.	" " " "
			te.	" " " "
	0,3	N	ta.	" " " "
			te.	" " " "

Nota. El medio acético resulta ser el más sensible y lo es más a medida que aumenta la concentración del ácido.

(I) Este puede ser un buen ensayo aislado, es muy neto.

CUADRO N° XVII

A 5 ml. de solución con 1mg./ ml. de Pb^{++} se le agregó 2 ml. del reactivo LME variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	N	ta.	no hay reacción aparente, fs. incolora.
		te.	""
	3 N	ta.	""
		te.	""
	0,3 N	ta.	""
		te.	""

ClH	12 N	ta.	no hay reacción aparente fs. incolora.
		te.	""
	3 N	ta.	""
		te.	""
	0,3 N	ta.	""
		te.	""

HONH ₄	15N	ta.	"fs. anaranjada.
		te.	se hace más neta.
	3N	ta.	fs. anaranjada.
		te.	""
	0,3 N	ta.	""
		te.	""

Nota. La reacción en medio amoniacal es la única realmente positiva.

CUADRO N° XVIII

A 5ml. de solución con 1mg./ml. de Hg^{++}_2 se le agregaron 2ml. del reactivo LME variando el medio como se indica a continuación.

ClH	12 N	ta.	ppta. el Cl_2Hg_2 , fs. no se nota cambio.
		te.	disolución total.
	3 N	ta.	fo. negro en fs. solvente, ppta. Cl_2Hg_2 blanco
		te.	22 22, el ppdo se disuelve.
	0,3 N	ta.	"" ""?, ppta. el Cl_2Hg_2
		te.	"" "", el ppdo. se disuelve.
NO ₃ H	15 N	ta.	anillo superf. negro neto.
		te.	se desprende el NO ₂
	3 N	ta.	anillo negro
		te.	"" ""
	0,3N	ta.	"" ""
		te.	"" ""
HONH ₄	15 N	ta.	la reacción queda enmascarada por la ppción /de la sal amino-mercurica /y Hg finamente dividido.
		te.	"" ""
	3 N	ta.	"" ""
		te.	"" ""
	0,3 N	ta.	"" ""
		te.	"" ""

Nota. Aparentemente la reacción más conveniente, resulta ser la que se desarrolla en medio nítrico.

CUADRO N° XIX

A 5 ml. de solución con $\text{mg./ ml. de Bi}^{+++}$ se le agregó 2 ml. del reactivo LME variando el medio como se indica a continuación.

ClH	12 N	ta.	no hay reacción aparente.
		te.	" " " "
	3 N	ta.	" " " "
		te.	" " " "
	0,3 N	ta.	" " " "
		te.	" " " "
NO ₃ H	15 N	ta.	No hay reacción aparente
		te.	" " " "
	3 N	ta.	la fs. toma color amarillo
		te.	se forma fo. anaranj.
	0,3 N	ta.	la fs. toma color anaranj.
		te.	se forma fo. anaranj.
AcOH	17 N	ta,	(I)
		te.	(II)
	3 N	ta.	(I)
		te.	(II)
	0,3 N	ta.	fo. anaranj.
		te.	" " " "
HONH ₄	15 N	ta.	fo. anaranj-rojizo, ppta.(OH) ₃ Bi
		te.	fs. amarilla
	3 N	ta.	fo. anaranj.
		te.	fs. amarilla
	0,3 N	ta.	fo. anaranj.
		te.	fs. amarilla

Nota. (I) el tubo de ensayos se llena de una suspensión anaranjada semi cristalina, apreciándose además el flóculo superficial anaranjado. Esta reacción es extremadamente neta, (diferencia con el Plomo , que no reacciona en esas condiciones. ^{Hoy}

(II) La suspensión desaparece quedando el flóculo anaranjado.

CUADRO N° XX

A 5 ml. de solución con 1mg./ ml. de Cd^{++} se le agregó 2 ml. del reactivo LME variando el medio como se indica a continuación.

S04H2	18	N	ta.	no hay reacción aparente	
			te.	""	""
	3	N	ta.	""	""
			te,	""	""
	0,3	N	ta.	""	22
			te.	""	""

AcOH	17	N	ta.	no hay reacción aparente.	
			te.	""	""
	3	N	ta.	""	""
			te.	""	""
	0,3	N	ta.	""	""
			te.	""	""

HONH4	15	N	ta.	(I)	
			te.	(I)	
	3	N	ta.	(I)	
			te.	(I)	
	0,3	N	ta.	(I)	
			te.	(I)	

Nota. (I) La fase etérea se vuelve opalescente blanca en caliente y a temperatura ambiente, es bastante neta. Se excluye la posibilidad de que la opalescencia sea debida al $(HO)2Cd$ pues hay exceso de HONH4 en la solución.

SERIE IMT

Lo dicho para LMA, LMC, y LME es válido también para este reactivo.

COMPOSICIÓN DEL REACTIVO

Lauril mercaptán	10 %
Tetracloruro de carbono	90 %

CUADRO N° XXI

A 5 ml. de solución con lmg./ ml. de Ag⁺ se le agrgó 2 ml. del reactivo LMT variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	15	N	ya.	la fs. toma un color blanco-amarillento	
			te.	""	""
	3	N	ta.	""	""
			te.	""	""
	0,3	N	ta.	""	""
			te.	""	""
AcOH	12	N	ta.	fina suspensión blanco-amarillenta sedimentable	
			te.	solo queda la fs. blanco-amarillenta.	
	3	N	ta.	fs. blanco-amarillenta	
			te.	""	""
	0,3	N	ta.	""	""
			te.	""	""
SO ₄ H ₂	18	N	ta.	forma un anillo superf. rojo-frutilla.	
			te.	idem pero luego se descompone.	
	3	N	ta.	fs. inferior blanco-amarillenta	
			te.	""	""
	0,3	N	ta.	""	""
			te.	""	""
HONH ₄	15	N	ta.	fs. amarillenta	
			te.	""	""
	3	N	ta.	""	""
			te.	""	""
	0,3	N	ta.	""	""
			te.	""	""

Nota. Todas las reacciones de LMT con la Ag^+ resultan positivas. La más interesante de todas es, evidentemente, la formación del anillo en medio sulfúrico.

CUADRO N° XXII

A 5 ml. de solución con 1 mg./ ml de Pb^{++} se le agregó 2ml. del reactivo LMT variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	15n	N	ta.	no hay reacción aparente	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
AcOH	17	N	ta.	no hay reacción aparente.	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
HONH ₄	15	N	ta.	la fs. toma color amarillo nejo	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "

Nota. La reacción en medio amoniacal es la que presenta mayores posibilidades.

CUADRO N° XXIII

A 5 ml. de solución cont lmg./ ml. de Hg^{++}_2 se le agregó 2 ml. del reactivo LMT variando el medio como se indica a continuación.

NO ₃ H	15	N	ta.	la fs. de LMT toma el aspecto de un fo. metálic	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta,	" "	" "
			te.	" "	" "
HONH ₄	15	N	ta.	la ppción de Hg enmascara toda posible reacc.	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
AcOH	17	N	ta.	fs. negro	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "

Nota. La reacción más sensible es la que se realiza en medio nítrico.

CUADRO N°XXIV

A 5 ml. de solución con 1mg./ ml. de Bi^{+++} se le agregó 2ml. del reactivo IMT variando el medio como se indica a continuación

ClH	12	N	ta.	no hay reacción aparente	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
AcOH	17	N	ta.	(I)	
			te.	(II)	
	3	N	ta.	fs. amarilla	
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
HONH4	15	N	ta.	fs. amarilla, ppdo. de $(\text{OH})_3\text{Bi}$	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "

Nota. (I) y (II), todo el líquido se llena de suspensión semicristalina amarilla que al calentar desaparece que dando solo la gota de IM de color amarilla

CUADRO N° XXV

A 5 ml. de solución con $\text{mg./ml. de Cd}^{++}$ se le agregó 2 ml. del reactivo **IMT** variando el medio como se indica a continuación.

SO_4H_2	18	N	ta.	no hay reacción aparente.	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	$\frac{1}{4}$ "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
AcOH	17	N	ta.	(I)	
			te.	(I)	
	3	N	ta.	(I)	
			te.	(I)	
	0,3	N	ta.	(I)	
			te.	(I)	
HONH_4	15	N	ta.	no hay reacción aparente.	
			te.	" "	" "
	3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "
	0,3	N	ta.	" "	" "
			te.	" "	" "

Nota. La reacción (I) es muy neta pues el líquido se llena de una fina suspensión cristalina blanca.

ENSAYOS SOBRE PAPEL

Para verificar el comportamiento del reactivo con diversas técnicas usuales se realizarán una serie de ensayos sobre papel. Sólo se incluyen en este trabajo aquellos que demostraron cierto grado de adaptabilidad con la técnica mencionada.

Se excluyen los ensayos de plata y cadmio pues los productos reaccionantes se confunden con el papel de color blanco.

ENSAYOS SOBRE PAPEL

Papel de filtro usado: N° 589, banda negra.

Catión: PLOMO

Reactivo: Lauril mercaptán, puro.

Técnica 1)- sobre el papel, en el centro, se coloca una microgota de LM; se agregal luego una gota de la solución de Pb^{++} y se deja secar en corriente de aire caliente. Se forma un círculo amarillo anaranjado Por el agregado de una gota de amoníaco en solución acuosa y secando se intensifica el color.

Técnica 2)- sobre el centro del papel se coloca una microgota de solución de Pb^{++} , se seca y luego se le agrega una gota de amoníaco concentrado. Inmediatamente se agrega una microgota de LM. El resultado es idéntico que en la técnica 1) ; ~~ex~~pto que en la primera resulta más comodo el modo de operación y permite apreciar la sensibilización debida al amoníaco.

Técnica 3)- agregar una gota de la solución de Pb^{++} sobre el papel y secar; luego una gota de ácido acético (c) secar y agregar otra gota, volver a secar. Luego se agrega en el centro una microgota de LM y secando se observa una mancha amarilla muy tenue.

Reactivo: LM (10 %) en acetato de etilo (90 %).

Técnica 4)- una gota de solución de Pb^{++} y secar, luego una gota de acético concentrado y secar, repetir esta última operación y luego agregar una microgota del reactivo IMA.

Resultados similares a técnica 3).

Catión: BISMUTO

Reactivo: LM puro.

Técnica 1)- se coloca una microgota de lauril mercaptán sobre el centro del papel, luego se agrega una microgota de solución de Bi^{+++} , secar y agregar una microgota de amoníaco (c) .

El resultado es muy similar a la técnica 1) para el plomo; sin embargo si bien la coloración final es similar, en el caso del Bi^{+++} no se observa intensificación de color al agregar el amoníaco.

Técnica 2)-sobre el centro del papel se coloca una microgota de solución de Bi^{+++} y se seca; luego se añade una gota de solución amoniacal (c) , se lleva casi a sequedad. Inmediatamente se agrega una microgota de LM. Coloración amarillo-anaranjado muy similar a la correspondiente a la técnica 2) para el plomo.

Técnica 3)- una gota de solución de Bi^{+++} , secar, una gota de acético (c) , secar y agregar otra gota, volver a secar; luego se agrega, en el centro, una gota de LM y secando se observa una coloración anaranjada muy neta.

Reactivo: LM (10 %), acetato de etilo (90 %)

Técnica 4)- una gota de soluc. de Bi^{+++} y secar, luego una gota de acético (c) y secar, repetir esta última operación y luego agregar una microgota del reactivo LMA.
Resultados similares a la técnica 3)

Nota. Se concluye que las reacciones para Bi^{+++} , técnica 3) y 4) lo permiten diferenciar del Plomo.

Catión: MERCURIOSO

Reactivo: LM puro.

Técnica 1)- una gota de LM luego una microgota de soluc. mercuriosa. La gota no se expande sobre su base de apoyo, se observa la formación pequeñas gotas de Hg^0 ; secando la gota queda un residuo blanco grisáceo y de aspecto pulverulento.

Técnica 2)- una gota de soluc. mercuriosa y secar. Luego una gota de LM en el centro de la gota anterior.
Inmediata formación de una mancha negro-grisácea.

Técnica 3)- colocar en el centro del papel una microgota de soluc. mercuriosa, secar; luego agregar una gota de nítrica (1/3) , secar. Por último una gota de LM.
Se distinguen tres etapas:
I) mancha negra con un neto aro rojo en torno.
II) secando la mancha negra pasa a gris y el aro rojo a pardo-rojizo.
III) secando completamente, solo queda una mancha blanco-grisáceo

Técnica 4)- una gota de IM , luego se coloca en el centro una gota de nítrico (1/3) secar.

Finalmente se agrega una gota de soluci mercuriosa. Secando dá una mancha gris metálica y un ara pardo.

Nota. Las reacciones para el ión mercurioso sobre papel son netas y completamente diferenciadas, luego proporcionan un excelente método para reconocerlo en presencia de cualquier otro.

El único cuidado que se debe pener es que no se formen otros productos de color negro por reacciones paralelas e independientes del reactivo en sí.

ENSAYOS EN PLACA DE TOQUE

Los ensayos en placa de toque son de especial interés con este reactivo, debido a que una vez conocido su comportamiento con cada uno de los cationes, en los distintos medios, proporciona un método directo y eficaz de análisis.

Los ensayos para plomo, mercurioso, y bismuto se hicieron en placa de toque de porcelana; los de plata y cadmio fueron hechos en vidrio sobre fondo negro.

ENSAYOS SOBRE PLACA DE TOQUE

Catión: PLATA

Reactivo: LM puro.

Técnica 1)- se coloca una gota de soluc. nítrica(3 N) de Ag^+ 10mg./ml. , luego agregar una microgota de LM y mezclar ayudándose con una varilla.

Inmediatamente se formará un coágulo blanco abundante de consistencia pastosa.

Técnica 2)- en la cavidad se coloca, una gota de amoníaco (c) y luego una microgota de solución conteniendo ión plata. Agregar una gota de LM y mezclar con una varilla.

El resultado es un coágulo blanco más definido que el obtenido en técnica 1).

Catión: PLOMO

Reactivo: LM puro.

Técnica 1)- colocar una gota de nítrico (1::1) en la placa, agregarle una microgota de Pb^{++} en solución; colocar luego una gota de LM y agitar por medio de una varilla.

No se genera coloración alguna.

Técnica 2)- colocar una microgota de soluc. de Pb^{++} y otra de LM , mezclar bien intimamente.

Agregar una gota de amoníaco (c) y volver a mezclar. Se origina un coágulo amarillo bien neto, (naturalmente tambien se origina la sal básica de Pb pero esta no interfiere por trabajarse sobre porcelana).

Reactivo: LM (10 %) acetato de etilo (90 %).

Técnica 3)- en la cavidad se coloca una gota de acético (c) y luego una micro gota del reactivo LMA; a continuación se agrega una microgota de la soluc. de Pb^{++} .

No hay reacción aparente.

Catión MERCURIOSO

Reactivo: LM puro.

Técnica 1)- colocar una gota de soluc. del ión mercurioso y luego agregar una gota de nítrico (1::3) . Colocar en la cavidad una gota de LM. Se forma un fo. negro abundante.

Técnica 2)- colocar una gota de soluc. de ión mercurioso y luego agregar una gota de acético (1::3) . Poner en la cavidad una microgota de LM. Se forma un flóculo negro.

Catión: BISMUTO

Reactivo: LM puro.

Técnica 1)- colocar una gota de soluc. de ión bismuto y luego una gota de Nítrico (1::3) . Agregar una gota de LM y mezclar bien por medio de una varilla. Se forma un flóculo anaranjado.

Técnica 2)- colocar una gota de soluc. de ión bismuto y luego una gota de amoníaco (c) ; agregar una micro

gota de LM y mezclar bien.

Se desarrolla un intenso coágulo anaranjado.

Reactivo: LM (10 %), acetato de etilo (90 %) .

Técnica 3)- se coloca una gota de acético (c) y una del reactivo LMA; luego se añade una microgota de la soluc. conteniendo iones bismuto.

Se desarrolla un intenso coágulo anaranjado.

Nota. Por medio de las reacciones en la placa podemos definitivamente distinguir Pb^{++} de Bi^{+++} ; si bien la coloración desarrollada por el LM con ambos iones no es idéntica, es necesario otro método para diferenciarlos. La reacción en medio acético del reactivo LMA con los iones permite diferenciarlos.

Catión: CADMIO

Reactivo: LM puro.

Técnica 1)- colocar una gota de amoníaco y luego agregar una microgota de solución conteniendo iones Cd^{++} ; despues se añade una microgota de LM.

Formación inmediata de un coágulo blanco.

Técnica 2)- colocar una gota de ácido acético y luego agregar una microgota de LM ; se mezcla bien con una varilla. Ahora se agrega una gota de soluc. con iones Cd^{++} . Se forma un flóculo no muy neto.

Técnica 3)- se coloca en la cavidad un cristalito de cloruro

de amonio, se agrega una gota de amoníaco y luego otra de soluc. conteniendo iones Cd^{++} . Luego se añade una gota de LM .

La reacción origina un flóculo blanco.

Nota. El LM puede ser usado para reconocer plata en presencia de cadmio. El concepto inverso precisa de un paso previo.

SENSIBILIDAD DEL LAURIL MERCAPTAN

con los diversos cationes reaccionantes

Para valorar cuantitativamente la sensibilidad del reactivo se han efectuado las pruebas de : Límite de Identificación y Límite de Concentración, como orientación.

El L.I. se expresa en μ y se refiere al total del ión contenido en la muestra.

El L.C. se expresa como $\frac{L.I.}{V \cdot 10^6}$, donde V = volumen de muestra inicial.

Cación: PLATA

Solución: 10mg./ml. de Ag^+ .

(7,9 grs. NO_3Ag en 500 ml. de solución).

Técnica: los ensayos se realizan sobre placa de toque de fondo negro brillante y luz diurna.

El medio es aproximadamente $HONH_4$ (3N).

Reactivo: lauril mercaptán.

	concentración de las soluciones	volumen de la reacción	cantidad de ión Ag	observ.
Original	10 mg./ml.	0,5ml.	5 mg.	+
1° diluc.	1 "	"	0,5 "	$\frac{3}{4}$
2° ""	0,1 "	"	0,05 "	+
3° ""	0,05 "	"	0,025"	+
4° ""	0,01 "	"	0,005"	-

L.I. = 25 γ

L.C. = $5/100.000 = 1/20.000$

CUADRO COMPARATIVO

Reactivo	L.I.	L.C.
CrO4K2	2 γ	1 /25. 000
Lauril mercaptán	25 γ	1 /20. 000

Cación: PLOMO

Solución: 10 mgrs./ ml. de Pb⁺⁺

(9,25 grs. de (C₂H₃O₂)₂ Pb.3H₂O, 2,5 ml. de acético diluído, llevar a 500 ml.)

Técnica: ensayo sobre placa de porcelana blanca; luego de colocar los reactivos se añaden 0,5 ml. de HONH₄ (c).

Reactivo: lauril mercaptán

	concentración de las soluciones		volumen de la reacción	cantidad de ión Pb		observ,
Original	10	mg./ml.	1 mlñ	5	mg.	+
1º diluc.	1	"	"	0,5	"	+
2º "	0,1	"	"	0,05	"	+
3º "	0,05	"	"	0;025	"	-

L.I. = 50 γ

L.C. = 1 / 20. 000

CUADRO COMPARATIVO

Reactivo	L.I.	L.C.
Galocianina	1 -6 γ	1 / 50. 000
Tetrametildiamino-di fenilmetano (base de Arnol) 1	γ	1 / 50. 000
Lauril mercaptán	50 γ	1 / 20. 000
Ditizona	0,02 γ	1 / 1. 250.000
Cloruro estannoso + IK	10 γ	1 / 5. 000

Catión: MERCURIOSO

Solución :

10 mg. / ml. de Hg^{+2}
(7grs. de $(NO_3)_2Hg \cdot 2H_2O$, 100 ml. de NO_3H , (3N)
y se lleva a 500 ml.)

Técnica: se trabaja directamente con la solución preparada y sobre placa de porcelana blanca.

Reactivo: lauril mercaptán.

	CONCETRACION		volumen	cantidad		observ.
	de las		de la	de ión		
	soluciones		reacción	Hg^{+2}		
Original	10	mg./ml.	0,5 ml.	5	mg.	+
1º diluc.	1	"	"	0,5	"	+
2º "	0,1	"	"	0,05	"	+
3º "	0,05	"	"	0,025	"	+
4º "	0,025	"	"	0,0125	"	+
5º "	0,0125	"	"	0,00625	"	+
6º "	0,005	"	"	0,0025	"	-

L.I. = 6 γ

L.G. = 1,2 / 100. 000

Catión: BISMUTO

Solución: 10 mg./ ml. de Bi⁺⁺⁺
(11,6 grs. de (NO₃)₃ Bi .5 H₂O, 100 ml. de NO₃H, (3N)
y se lleva a 500 ml.)

Técnica: ensayo sobre placa de porcelana blanca;
solución 0,5 ml., Acético 17 N: 1 ml.

Reactivo: lauril mercaptán (10 %), acetato de etilo (90 %).

	concentración de las soluciones		volumen de la reacción	cantidad de ión Bi ⁺⁺⁺		observ,
Original	10	mg./ml.	1,5 ml.	5	mg.	+
1° diluc.	1	"	"	0,5	"	+
2° ""	0,1	"	"	0,05	"	+
3° ""	0,01	"	"	0,005	"	+
4° ""	0,002	"	"	0,001	"	+
5° ""	0,001	"	"	0,0005	"	-

L.I. = 1 γ

L.C. = 1 / 1. 500. 000

CUADRO COMPARATIVO

Reactivo	L.I.	L.C.
Tiourea	6 γ	1 / 30. 000
Cinconina	0,15 γ	1 / 350. 000
IMA	1 γ	1 / 1. 500. 000
Pirogalol	-	-

Cación: CADMIO

Solución: 10 mg./ml. de Cd⁺⁺

(13,9 grs. de (NO₃)₂ Cd .4 H₂O, 5ml. de NO₃H, (3N)
se lleva a 500 ml.)

Técnica: los ensayos se realizaron sobre placa de toque de fondo negro brillante y luz diurna.
Luego de puestos los reactivos en contacto se le agregan 0,5 ml. de HONH₄ (c).

Reactivo: lauril mercaptán.

	concentración de las soluciones		volumen de la reacción	cantidad de ión Cd ⁺⁺		observ.
Original	10	mg./ml.	1 ml.	5	mg.	+
1º diluc.	5	"	"	2,5	"	+
2º "	1	"	"	0,5	"	+
3º "	0,5	"	"	0,25	"	+
4º "	0,1	"	"	0,05	"	-

L.I. = 250 Y

L.C. = 2,5 / 10. 000

CUADRO COMPARATIVO

Reactivo	L.I.	L.C.
Lauril mercaptán	250 ✓	2,5 / 10. 000 1 / 4. 000
Difenilcarbazida	4 ✓	1 / 12. 500
Dinitro-difenilcarbazida	0,8 ✓	1 / 60. 000

LAURIL MERCAPTAN

como reactivo para ensayos

DIRECTOS

Una ventaja fundamental de la analítica instrumental es proveer métodos rápidos y eficaces para detectar y valorar determinados elementos, sin la tediosa tarea de separarlos previamente. En este sentido, el lauril mercaptán viene a ampliar el campo del análisis químico directo.

De todos los otros cationes mencionados más corrientemente en el laboratorio, ninguno de ellos reacciona con el lauril mercaptán y además no interfieren en los ensayos con los cinco objetos de este trabajo. Esta afirmación confirma lo dicho antes sobre la selectividad del reactivo.

Por añadidura la reacción de los cinco cationes genera tres colores diferentes. Si además acotamos que estos colores son específicos, según el medio presente, podemos concluir que estamos ante un verdadero " reactivo para ensayos directos".

CUADRO DE REACCIONES SELECTIVAS

Catión	Reactivo	Medio en Presencia	OBS.
Ag ⁺	LM	NO ₃ H (3N)	Flóculo blanco
Hg ⁺⁺	LM	AcOH (3N)	Flóculo negro
Bi ⁺⁺⁺	LMA	SO ₄ H ₂ (c)	Anillo rojo
Pb ⁺⁺	LM	HONH ₄ (c)	Flóculo amarillo
Bi ⁺⁺⁺	LMA	AcOH (c)	Flóculo anaranj.
Pb ⁺⁺	LM	SO ₄ H ₂ (c)	Flóculo rojo
Cd ⁺⁺	LMA	HONH ₄ (3N)	Flóculo blanco

ENSAYOS DE MARCHA

con lauril mercaptán como reactivo

Se tratará de incluir el lauril mercaptán, como reactivo, en las marchas usuales que se emplean para aislar y reconocer cationes.

ESQUEMA N° I

Se parte de una solución conteniendo todos los cationes, de la primera a la quinta división.

SOLUCION ORIGINAL + HCl

precipitado de la 1ª división
se trata con H₂O caliente.

solución A (2ª - 5ª división)
se divide en dos porciones.

solución se agre- gan 3 go- tas de IM	residuo + HONH ₄ en frío.		1ª porción 1 ml.	2ª porción 5 ml.	
	un flócu- -lo amari- lle indica	solución más 3 gotas de IM un flóculo blanco indica	resid. negro de Hg° (1)	SE agrega 1 ml. de AcOH (c) + tres gotas de IMA	se agrega 1 ml. de HONH ₄ (c) y se filtra.
un flóculo anaranj. indica				solue. más tres gotas de IM	ppdo. de los hidróxidos se desecha.
Pb ⁺⁺	Ag ⁺		Bi ⁺⁺⁺	Cd ⁺⁺	

Nota.(1) El Hg° originado, puede ser disuelto en ácido nítrico diluido y frío, esto da Hg⁺⁺₂, lo cual puede reconocerse con lauril mercaptán, que da un flóculo negro.

El ESQUEMA N° I pretende demostrar la aplicación del lauril mercaptán en la marcha usual.

ESQUEMA N° II

Se parte de una solución incógnita, en la cual los cinco cationes reaccionantes están presentes en cantidades aproximadamente iguales (1), el PH se regulará a 6-6,5 con HONH4 (5 N).

TECNICA

Se agregan tres gotas de lauril mercaptán a la solución incógnita pudiendo observarse las siguientes reacciones:

<p>FLOCULO AMARILLO</p> <p>CATIONES:</p> <p>presentes: Bi⁺⁺⁺ y/o Pb⁺⁺</p> <p>posibles: Ag⁺ y Cd⁺⁺</p> <p>Flóculo+ HCl (3N), a temperatura ambiente centrifugar.</p>		<p>FLOCULO BLANCO</p> <p>CATIONES:</p> <p>presentes: Ag⁺ y/o Cd⁺⁺</p> <p>Flóculo+ NO3H</p>		<p>FLOCULO NEGRO</p> <p>CATIONES:</p> <p>presentes: Hg⁺⁺₂</p> <p>posibles: Ag⁺, Cd⁺⁺, Bi⁺⁺⁺ y Pb⁺⁺.</p> <p>(2)</p>	
<p>queda ppda. la primera división la cual se investiga por separado.</p>	<p>a la soluc. se le agrega AcOH (c) y acetato de etilo 2 ml.; si dá color anaranjado</p> <p>confirma: Bi⁺⁺⁺</p>	<p>se disuelve</p> <p>confirma: Cd⁺⁺</p>	<p>no se disuel- -ve.</p> <p>confirma: Ag⁺</p>		<p>confirma: Hg⁺⁺₂</p>

Nota. (1) Se fijan en este esquema proporciones similares de cada catión a los efectos de obtener flóculos de colores netos.

(2) En el caso del ión mercurioso, por ejemplo, cumpliendose lo anterior podrá apreciarse un color negro neto aunque

estén presentes los otros cationes. Naturalmente si en este caso quiere investigarse aquellos, deberán separarse previamente. Si la proporción, por ejemplo, de plata, fuera mucho mayor que la de ión mercurioso, el flóculo sería gris.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La investigación realizada sobre las posibilidades del Lauril mercaptán como reactivo de aplicación en el campo de la analítica inorgánica, puso en evidencia su utilidad.

El Lauril mercaptán puede ser empleado para la investigación directa de: mercurio-mercurioso, bismuto y plata.

El L.I. y L.C. según lo muestran los cuadros de sensibilidad son del orden de los reactivos más usuales.

Puesto que los productos de reacción tienen características netas y diferenciales, el Lauril mercaptán también ofrece su contribución en el campo de las reacciones confirmativas, después de haber aislado el catión.

Debe destacarse que no existen referencias bibliográficas en ninguna de las obras citadas al final del trabajo y por lo tanto se está ante un nuevo reactivo.

El trabajo realizado demuestra que la tesis propuesta: "Lauril Mercaptán, como reactivo en química analítica", es valedera; queda para trabajos posteriores explorar sus amplias aplicaciones.

Arnoldo Ruffini

M. L. A.

BIBLIOGRAFIA

- Treadwel - Hall - Analytical Chemistry, Qualitative Analysis -
Vol. I - 9° ed. (1947)
- Curtman, Luis J. - Análisis Químico Cualitativo - 4° ed. (1953)
- Kolthoff - Sandell - Tratado de Química Analítica Cuantitativa
General e Inorgánica - 2° ed. (1952)
- Feigl, Fitz - Qualitative Analysis by Spot Test, - Cap. VI-13 - pag 263
(1937)
- Feigl, Fitz - Spot Test - (pag. 167 - 378) - (1954)
- Engelde, Carl J. - A textbook of elementary Qualitative Analysis
- Vogel, A.I. - Química Analítica Cualitativa - (1956)
- Morrison - Freiser - Solvent Extraction in Analytical Chemistry
(1957)
- Charlot, G - L'Analyse Qualitative et les reactions en
Solution (1957)
- Welcher, Frank - Organic Analytical Reagents
- Welcher, Frank - Química Analítica Cualitativa
- Wert - Vick - Qualitative Analysis and Analytical Chemical
Separations (1959)
- B.D.H. Trace Analysis - Laboratory Chemicals Catalogue (1957-1958)
- International Chemical Series - Semimicro Qualitative Analysis
- Linstead - Weedon - A guide to Qualitative Organic Chemical Analysis
Cap. VI group 19 - Table XXIV - (1956)

Periódicas

- Chemicals Abstracts - desde 1955 hasta el volumen de marzo 1960
- Journal of the Chemical Society - desde 1955 hasta 1960
- The Analyst - del volumen 51 del año 1926 hasta el volumen 82 de 1957.-

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Lauril Marcotín
estudio de las aplicaciones
de este reactivo orgánico
en análisis cualitativo

José María De Simone

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Química
(AMPLIACION)

Año 1964

Hy

CONSIDERACIONES GENERALES

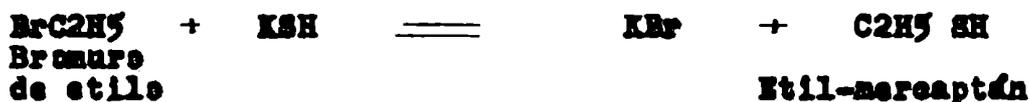
- 1º Indicar el origen o método de obtención del reactivo y los métodos utilizados para controlar su pureza.
- 2º Completar la búsqueda bibliográfica y localizarlas en el texto.
- 3º Perfeccionar lo relativo a la aplicación de reactivo dentro de un sistema general cualitativo, de modo que puedan establecerse concretamente los límites de perceptibilidad de los elementos identificables en presencia de cantidades determinadas de otros elementos.
- 4º Discutir las ventajas o desventajas de reactivo respecto a otros mercaptanos de uso analítico.

CONSIDERACIONES GENERALES

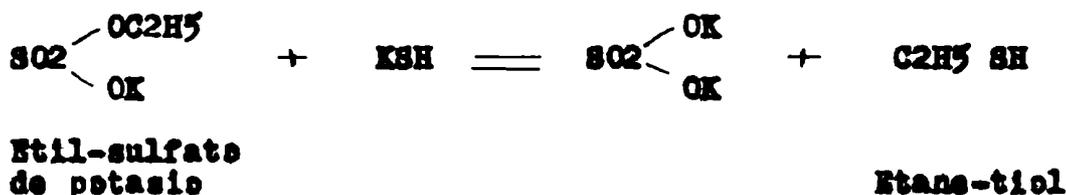
1º Indicar el origen o método de obtención del reactivo y los métodos utilizados para determinar su pureza.

El método de obtención del lauril mercaptán no ha sido posible obtenerlo por cuanto su productora, Hooker Chemical Co. , lo mantiene en reserva. En la bibliografía consultada tampoco figura el método específico de fabricación del lauril mercaptán, pero sí el de mercaptanos más livianos. A los efectos de ilustrar esta tesis se dió comienzo una forma genérica de preparación y en esta ampliación se expondrán, a título de complemento, los siguientes;

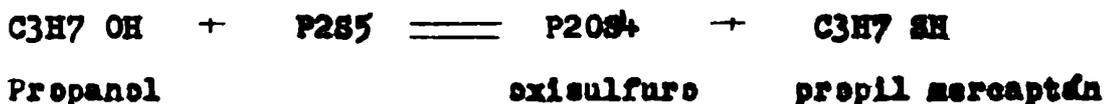
I) Los mercaptanos pueden prepararse calentando los halogenuros alquílicos con una solución alcohólica de sulfhidrato de K,



También puede operarse la reacción entre el etil sulfato de potasio y el sulfhidrato de potasio, esta vez en solución acuosa concentrada.

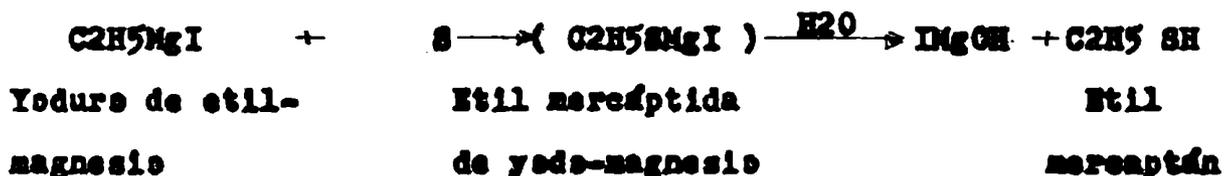


II) Kekulé descubrió que calentando los alcoholes con pentasulfuro de fósforo se produce una sustitución del oxígeno por el azufre, formándose oxisulfuros de fósforo u los mercaptanos correspondientes.



Este procedimiento constituye un método muy general de sulfuración de compuestos orgánicos oxigenados.

III) El azufre en solución etérea reacciona sobre los compuestos organo-magnesianos, dando productos complejos que al agua se desdobla formando mercaptanos.



IV) La reacción se complica por el hecho de actuar formas poliatómicas del azufre, que conducen a bi-y, polisulfuros.



El disulfuro es inestable y dos moléculas pierden hidrógeno sulfurado, dando risulfuro dietílico.



Nota. Estas citas fueron extraídas del "Tratado de Química Orgánica" tomo II, E.V. Zappi: 1952, pág. 687/688.

El lauril mercaptán usado en esta tesis se obtuvo de la Hooker Chemical Co., Niagara Falls, N.Y.

Las especificaciones dadas por el fabricante para el material usado fueron las siguientes:

Sinonimia	dodecil mercaptán
Fórmula empírica(promedio)	$C_{12,4}H_{25,7}S$
Peso molecular (promedio)	207,9
Contenido en S como mercaptán Teórico	15,9%
Promedio	14,6% mín.
Solubilidad en benceno	99,75%
Contenido en halógenos, (calculado como Cl^-)	0,5% máx.
destilación a 5mm. primera gota	100°C mín.
10%	115 "
60%	150 máx.
95%	165 "
Cristalización	-7°C
Temperatura de inflamación	128°C
Temperatura de combustión	139°C
Peso específico, ref.H ₂ O (15°C)	0,849
Índice de refracción, $n_{20/D}$	1,4582
Viscosidad, a 100°F	2,679 cps.

De las especificaciones dadas más arriba surge como criterio práctico para controlar la calidad del lauril mercaptán que se empleará como reactivo para uso analítico, la determinación de:

Índice de refracción	peso específico	Cloruros
Solubilidad en bencol	Cenizas	

Acompañados de un examen ocular de sus características de líquido claro, limpio e incoloro.

2° Completar la búsqueda bibliográfica y localizarlas en el texto.

A los efectos de cumplir con este requerimiento se consultaron las publicaciones que se detallan más abajo. Luego de la nueva búsqueda queda confirmado que no hay referencias sobre el lauril mercaptán como reactivo de uso en la analítica inorgánica. Se entiende en este sentido que no se le ha encontrado cumpliendo las funciones que se le adjudican en esta tesis. Sin embargo existen citas bibliográficas sobre el lauril mercaptán como de aplicación en los sistemas poliméricos butadieno-estireno desde el año 1937.

- a) Chemical Abstracts, desde 1907 hasta la fecha.
- b) Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, hasta el tercer suplemento.
- c) British Abstracts o British Chemical Abstracts, 1926/53.
- d) Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1928/58.
- e) Bulletin de la Société Chimique de Paris, 1896/917.
- f) Comité de Reactivos para Análisis de la "American Chemical Society" 1948-50-55
- g) Reagentes Chemicals, American Chemical Society, 1955.
- h) Standard Methods of Chemical Analysis, W.W.Scott, 1938.
- i) Tables of Reagents for Inorganic Analysis; Reports of the "International Committee on new Analytical Reactions & Reagents", IUPAC. 1938.
- j) Organic Analytical Reagents, Yee & Sarver, 1941.
- k) Organic Analytical Reagents, F.J.Welcher, (4 tomos) 1947.
- l) Enciclopedia de Química Industrial, 639/42, IV, (1922), Sir E. Thorpe.

3º Perfeccionar lo relativo a la aplicación del reactivo dentro de un sistema general cualitativo, de modo que puedan establecerse concretamente los límites de perceptibilidad de los elementos identificables en presencia de cantidades determinadas de otros.

a) Se extienden los ensayos realizados con el lauril mercaptán a los siguientes cationes:

Elementos	Concentración	Estado	Medio	Observaciones
Titanio	10 mg/ ml	(SO ₄) ₂ Ti	SO ₄ Na ₂	No reacción
Vanadio	10 "	VO ₃ Na	H ₂ O	" "
Molibdeno	10 "	Mo O ₄ (NH ₄) ₂	HONH ₄	" "
Wolframio	10 "	WO ₄ Na ₂	H ₂ O	" "
Oro	10 "	Cl ₄ AuH	H ₂ O	se forma un flóculo blanco en la superficie, reacción. N1
Platino	10 "	ClPtH ₂	H ₂ O	No reacción
Circonio	10 "	ClO ₂ Zr	H ₂ O	" "
Torio	10 "	(NO ₃) ₄ Th	H ₂ O	" "
Teluro ⁴⁺	10 "	TeO ₃ Na ₂	H ₂ O	N2 el LM (insoluble) vira al amarillo.
Teluro ⁶⁺	10 "	TeO ₄ Na ₂	H ₂ O	" "
Selenio	10 "	SeO ₃ Na ₂	H ₂ O	" "
Uranio	10 "	UO ₂ (AcO) ₂	Ac	" "
Talio	10 "			" "

Notas

- N-1 La reacción con el oro es muy neta y se ha comprobado que no es interferida por la presencia de platino.
- N-2 La reacción con el Te⁴⁺ es neta pues la capa sobrenadante de LM, que es incolora, vira al amarillo; el Te⁶⁺ y el Se no interfieren la reacción. Estos resultados son interesantes pues permiten diferenciar elementos afines con mucha facilidad;

b) A continuación se verifica la posibilidad de interferencia por parte de cationes comunes sobre las reacciones típicas del lauril mercaptán con los cinco cationes en estudio.

Se utilizó una relación de una parte del catión reaccionante a cincuenta partes de los cationes cuya interferencia se supone probable.

b₁) Catión Plata, 1: 50 partes de los siguientes cationes:

Catión	Sal utilizada	Reactivo	Observaciones
Cr ⁺⁺⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	LM	No interfiere
Ce ⁺⁺	Ce(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	"	" "
Ni ⁺⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	"	" "
Zn ⁺⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	"	" "
Fe ⁺⁺⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	"	" "
Mn ⁺⁺	Mn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	"	" "
Cu ⁺⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	"	" " Nota b ₁

Nota. Las reacciones indicadas b₁/ 5 , fueron hechas en tubo de ensayos. El volumen resultante fué de 6 ml. los cuales se integraron así:

5ml. de solución de catión X (10mg/ml.)

1 ml. de solución de los cationes reaccionantes (1mg/ml.)

b₂) Catión Plomo, 1:50 partes de los siguientes cationes:

Cr ⁺⁺⁺	" "	" "	No interfiere
Co ⁺⁺	" "	" "	" "
Ni ⁺⁺	" "	" "	" "
Zn ⁺⁺	" "	" "	" "
Fe ⁺⁺⁺	" "	" "	" "
Mn ⁺⁺	" "	" "	" "
Cu ⁺⁺	" "	" "	" "

b₃) Catión Mercurioso, 1:50 partes de los siguientes cationes:

Cr ⁺⁺⁺	" "	" "	" "
Co ⁺⁺	" "	" "	" "
Ni ⁺⁺	" "	" "	" "
Zn ⁺⁺	" "	" "	" "
Fe ⁺⁺⁺	" "	" "	nota b ₃
Mn ⁺⁺	" "	" "	" "
Cu ⁺⁺	" "	" "	" "

b4) Catión Bismuto, 1: 50 partes de los siguientes cationes:

Cf ⁺⁺⁺	" "	" "	no interfiere
Co ⁺⁺	" "	" "	" "
Ni ⁺⁺	" "	" "	" "
Zn ⁺⁺	" "	" "	" "
Fe ⁺⁺⁺ ₊₊	" "	" "	" "
Mn ⁺⁺	" "	" "	" "
Cu ⁺⁺	" "	" "	" "

b5) Catión Cadmio, 1:50 partes de los siguientes cationes:

Cf ⁺⁺⁺	" "	" "	" "
Co ⁺⁺	" "	" "	" "
Ni ⁺⁺	" "	" "	" "
Zn ⁺⁺	" "	" "	" "
Fe ⁺⁺⁺ ₊₊	" "	" "	" "
Mn ⁺⁺	" "	" "	" "
Cu ⁺⁺	" "	" "	" "

Nota b5

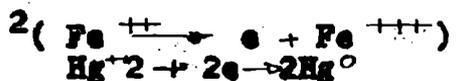
e) Comprobar la posible interferencia de los cationes citados más arriba. Se usó una solución que contenía 50mg. de ellos (Ni, Cr, Co, Zn, Fe, Mn, Cu, .) para un miligramo de los que figuran en el siguiente cuadro:

Catión	Reactivo	Observaciones
Ag ⁺	LM	No hay interferencias ref: nota b ₁
Pb ⁺⁺	"	No hay interferencias
Hg ⁺⁺ ₂	"	No hay interferencias ref. nota b ₃
Bi ⁺⁺⁺	"	No hay interferencias.
Cd ⁺⁺	"	No hay interferencias. ref. nota b ₅

Notas b₁ - b₅ El cobre interfiere las reacciones del cadmio y de la plata cuando se encuentra presente en cantidades mayores de mg. /cc.

El Cu⁺⁺ da una reacción similar al Cd⁺⁺ y a Ag⁺ pero de menor nitidez, esta es la razón por la cual no fue determinado anteriormente.

Nota b₃, Hay que tener presente que el hierro ferroso reduce al ión mercurioso según la ecuación:



3º) Comprobar la proporción límite de uno de los cationes reaccionantes en presencia de los otros cuatro cationes en conjunto.

El catión mercurioso puede investigarse en presencia de los otros cuatro cationes en la proporción de:

1 mg. (Hg^{+2})	}	20 mg. (Ag) 1ml. (20 mg/ml.)
1ml. (1 mg./ml.)		20 mg. (Pb) 1ml. (20 mg/ml.)
		20 mg. (Bi) 1ml. (20 mg/ml.)
		20 mg. (Cd) 1ml. (20 mg/ml.)

Volumen final 5 mL.

El catión plomo puede investigarse en presencia de plata y cadmio en la proporción de :

1 mg. (Pb)	}	100 mg. (Ag) 2 ml. (50 mg./ ml.)
1 mg. (1 mg. / ml.)		100 mg. (Cd) 2 ml. (50 mg./ ml.)

Volumen final 5 ml.

El catión bismuto puede investigarse en presencia de plata y cadmio en la proporción de :

1 mg. (Bi^{+++})	}	150 mg. (Ag) 3 ml. (50 mg. / ml.)
1 ml. (1 mg./ml.)		150 mg. (Cd) 3 ml. (50 mg. / ml.)

Volumen final 7 ml.

En los dos últimos casos no se incluye el catión mercurioso pues el flúculo negro formado por éste, en su reacción con el lauril mercaptán, enmascara el amarillo de Pb y Bi.

Así mismo en el segundo se excluye el Bi y en el tercero el pb pues ambos dan colores similares con el lauril mercaptán.

4º Discutir las ventajas o desventajas del reactivo respecto a otros mercaptanos de uso analítico.

Del estudio de las propiedades del lauril mercaptán y su comparación con otros mercaptanos de uso analítico, los cuales se dan en cuadro a continuación, se concluye lo siguiente:

- Buena selectividad, reacciona solo con cinco cationes comunes.
- No es interferido por el medio, ácido o alcalino.
- Miscibles con solventes orgánicos.
- Estabilidad del reactivo y sus soluciones.
- Puedan extraerse con solventes los productos de la reacción.
- muy baja volatilidad, poco olor.
- Puede adquirirse sin dificultad y a bajo precio.

Mercaptanos de uso Analítico

Denominación del reactivo	Sinonimia	Fórmula	Modo de usarlo	Se aplica a la huella queda de	Interferencias	Citas
Bismuth II	2-5 dimercapto- 1-3-4-tiazol	C ₂ N ₂ S(SH) ₂	Sol. al 2% en H ₂ O 0,1 N	Bl C.L. 1:1 .600.000	Muchas cationes	1
Bismutiel II	sulfhidrato de fenil ditio- -bis zolona	C ₆ H ₅ .C ₂ N ₂ S ₂ . SH	2,6% en agua	Bl C.L. 1:28 .000	Muchas cationes	1
4- Cloro, 1-2 dimercaptoben- ceno.		Cl.C ₆ H ₃ (SH) ₂	0,2% en H ₂ O	Bl C.L. 1:200 .100	Cu-Ni-Bl Fe-Mn y otros	1
2- Mercapto Benzimidazol	α-fenilentic- urea	C ₇ H ₅ N ₂ .SH	solución alcohólica	Bl	Pb-Cd-Cu Bi-Hg-Ag	2
2-Mercapto benzotiazol	Captor o Bismitmarcapto	C ₆ H ₄ :NCS. SH	soluble en alcal.	Cu	Cd-Bi-Pb Pb-AU	1

Acido Tioglicólico	acido mercaptoacético	CH ₂ -SH.COOH	en medio almoniacal	Fe	Pb-Ag-Hg-	3
Dietyl tio- carbonato de Na		(C ₂ H ₅) ₂ S.N. CS.SNa	en soluc. acuosa	Cu CL. 1:100 millones	Fe-Al-Sb Bi-Cd-Pb y otros	4
Tiosemicarba- zida		NH ₂ .NH.CS. NH ₂	HCL-AcH	Os	?	1
Tiourea	tiocarbomida	NH ₂ .CS.NH ₂	sol. sat. en KOH 0,7 N	Bi CL. 1:1. .000.000	Hg-Ag-Sb YFe	5
Acido sube- ranico	ditiourea	NH ₂ -CS-CS- NH ₂	sol. sat en alcohol.	Cu CL. 1:1. .000.000	Cd-Hg-Hg Ag-otros	1
Acido tiosulfonico		H ₂ CS ₃	solución alcalina	Cu	Tl-Pb-Cd Hg-Bi-Co Fe-Ag-Au	6

Mercepto Ac etanilida	Ánilda del ácido tioglicólico	C6H5NH.CO. CH2.SH		CL. 1:106	Ni	1
Ditioi	Toluen-3-4-ditioi 1-metal-3-4-dimer capto-benceno	C6H3.CH3 (SH)2	Sol. al 15% en HCL	B1	Sn-As-Pb Hg-Cd-As Y varios otros	7
2-metil-benzo tialol.		C8H7.NS	en alcoh	Sb CL. 1:400	Tl-Pb-Bi Cu-Au-Hg	8
Etal Yantato de potasio		CS.OO2H 5.SK	en agua	Cu	muchos cationes	9
-aminonafte lidad del áci do tioglicó lico.	tionalida	C10H7.NH. Co.CH2SH	1% en alcoh	Sn CL. 1:250. 000	Fe-Cd-Hg Cu y otros	10
Fenil-tio- semicarbazida		C6H5.NH. NHCS.NH2	en alc oh.	Co	Ni- Cu- Pt	11
Difenil tiou rea		C6H5.NH. CS.NH. C6H5	en HCL	Os	Ru	1

CITAS No 1) Tables of reagents for Inorganic Analysis; of The IIC.

- 2 Organic Analytical Reagents, F.J. Welcher, 127, IV (1947).
 - 3 Berg; 1391, XII, 1879
 - 4 Analyst; 650, 54. (1929).
 - 5 Chem. Listy; 165, 14 (1920).
 - 6 Organic Analytical Reagents, Yoe-Saever; (1941).
 - 7 Analyst; 242, 61 (1936).
 - 8 Organic Analytical Reagents, F.J. Welcher; 133, IV, (1947).
 - 9 Pag. Ann 407, 35, (1835).
 - 10 Berg .(1935).
 - 11 Organic Analytical Reagents; 140, IV, (1947).
-

CONCLUSIONES

Luego de la ampliación de la tesis sobre el lauril mercaptán como reactivo de uso en el campo de la Química Analítica Cualitativa se concluye:

El lauril mercaptán es un reactivo específico para el ión mercurioso. Es útil para investigar plomo y bismuto y, en ausencia de estos tres para plata y cadmio.

Los límites de perceptibilidad son del mismo orden que el Bismutiol I o que el ácido rubeanico (Cu), reactivos estos muy comunes.

Permite, también la búsqueda de oro en presencia de platino y de teluritos en presencia de teluritos y selenio.

Puede ser usado en medio ácido, neutro o alcalino.

Los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados lo atacan lentamente en frío y lo descomponen en caliente. Excepto estos casos puede ser usada hasta en baño maría sin que se altere y, según el caso, pueden obtenerse mejores resultados en caliente que a temperatura ambiente.

El lauril mercaptán puede usarse tal cual o en solución con solventes orgánicos siendo, en ambas condiciones, perfectamente estable.

Otra ventaja con respecto a los mercaptanos comúnmente usados es su muy baja volatilidad y el hecho de que se puede adquirir sin dificultad y en óptimo estado de pureza.

Presenta la desventaja de reaccionar con varios cationes, condición esta muy común a los mercaptanos, sin embargo el hecho de dar tres coloraciones diferentes resulta interesante.

El ejemplo de aplicación que se da al final demuestra como el lauril mercaptan puede ser útil en la práctica.

Probablemente la investigación más profunda de sus aplicaciones le permita desarrollar una actividad más funcional dentro del ámbito analítico.

EjemPlo de Aplicación Práctica
 del
 Lauril Mercaptán

Investigación de la presencia de plomo en artículos elaborados con
resinas de cloruro de polivinilo (PVC).

Las resinas de PVC suelen ser modificadas con plastificantes, estabilizadores, inhibidores, cargas y pigmentos, A este conjunto de materiales, debidamente mezclados, se lo llama "compound".

El compound se utiliza para moldear por extrusión, inyección etc.. un número grande de artículos.

Entre estos artículos hay algunos que van a estar en contacto con productos alimenticios, p. ej. bandejas, recipientes, tanques, caños, etc.. en estos casos no se permiten el uso de sales de plomo como estabilizantes del cloruro de polivinilo.

El lauril mercaptán resulta ser un reactivo útil para determinar si el "compound" o el producto moldeado, contienen dichas sales.

La técnica usada fda la siguiente:

Se extrae del artículo moldeado una viruta de aproximadamente, 0,5 grs Se trata en un matraz con refrigerantés a reflujo, durante 10 minutos

con una mezcla de 20 cc. de acetona más 60 cc. de metil-etil-cetona.

Luego se enfría y filtra usando papel de paro fino (banda azul o sí).

Del filtrado se toman 5 cc. y se colocan en un tubo de ensayos.

Se agregan dos gotas de lauril mercaptán, se agita energicamente el tubo y luego se le agregan 5cc. de agua destilada y se vuelve a agitar vigorosamente.

Al agregar el agua y agitar ocurren dos cosas:

a) se forma un precipitado blanco debido a la insolubilidad del "compound" en la mezcla que contiene 50% de agua.

b) En la superficie líquida sobrenadante, se forma un flúculo amarillo debido a la reacción del lauril mercaptán sobre el plomo, en el //

caso de que éste se presente **TECNICA**

El método puede simplificarse tratando al PVZ en un tubo de ensayos con 5 cc. de mezcla de acetona, calentando durante unos minutos y luego de enfriar seguir la técnica anterior.

Sin embargo esta simplificación debe ser realizada con precaución pues los vapores de las acetonas son inflamables.

Ambas técnicas fueron desarrolladas para complementar el presente trabajo, siendo las resultantes de una serie de investigaciones originales.--

