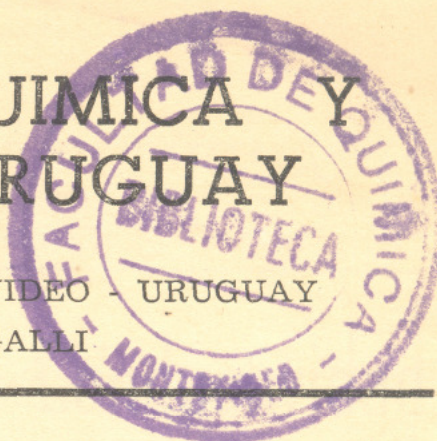


— ANALES —

DE LA ASOCIACION DE QUIMICA Y FARMACIA DEL URUGUAY

Avda. AGRACIADA 1464 [Piso 14] MONTEVIDEO - URUGUAY

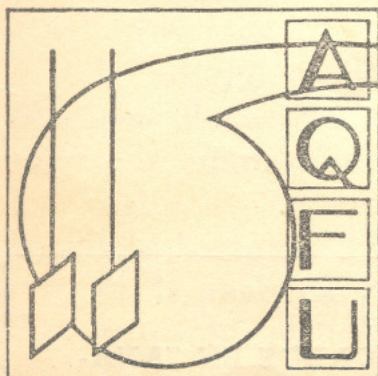
Director: Dr. JOSÉ ANTONIO GALLI



SUMARIO

Págs.

CANO MAROTTA, CAYETANO. — El coeficiente térmico de la conductividad de la leche	3
CHIARINO, JUAN CARLOS. — Revisión de las reacciones de caracterización de las metilxantinas y modificaciones de algunas técnicas que permiten su individualización simultánea y comparativa	13
CHIARINO, JUAN CARLOS y MONFORT DE OLASCUAGA, HILDA. — Ensayo de un método para la determinación cuantitativa del poder proteolítico y amilolítico de las sustancias medicamentosas que contienen enzimas proteolíticas y amilolíticas	28
OLIVERO, JUAN J. — Sobre la preparación del cloramfenicol inyectable	31
ONETTO, ERCILIA I. y CATALDI, MARIA ESTER. — Estudio de los compuestos mercuriales utilizados como diuréticos	36
RODRIGUEZ, MARIA LUISA y BALESTIE, ISABEL. — Contribución al estudio químico funcional de analgésicos sintéticos de acción similar a la morfina	43
ROLANDO SUAREZ, LUIS. — Procedimientos y ensayos de dosificación hidrovolumétricos del metil arsenato sódico	49
SAREDO, JUAN F. — Ordenamiento de una marcha sistemática general simultánea para aniones y cationes	58
SAREDO, JUAN F. — Investigación rápida de aniones que dan productos volátiles en medio ácido	68



TOMO 51 N.º 2

AÑO 1951

Ordenamiento de una marcha sistemática general simultánea para aniones y cationes

Dr. JUAN F. SAREDO

INSTITUTO DE QUIMICA - FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA
MONTEVIDEO

[RESUMEN]

Se propone una marcha sistemática semimicroquímica simultánea para investigaciones de aniones y cationes que reúna la doble finalidad de una marcha para un curso de análisis químico cualitativo:

- 1.º Valor pedagógico que permita aplicar los fundamentos generales de la Química.
- 2.º Valor técnico, estableciendo la relativa capacidad para investigar determinado constituyente en mezclas con otros constituyentes.

La marcha se inicia con un ensayo previo de orientación para revelar la presencia de $S^{=}$, ferro y ferricianuros.

En la marcha general empleando ordenadamente seis reactivos se separan seis grupos principales y un grupo lateral.

- G. 1. — Medio ácido (perclórico). Aniones que dan productos volátiles en caliente: $CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, NO_2^{-} , ClO^{-} , CN^{-} .
- G. 2. — Acido sulfúrico. Cationes que precipitan por $SO_4^{=}$ en medio ácido: Ba^{++} , Sr^{++} , Pb^{++} .
- G. 3a. — Aniones que precipitan por Ag^{+} en medio ácido: Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , SCN^{-} .
- G. 3b. — Cationes que precipitan por Cl^{-} en medio ácido: Hg_2^{++} , Ag^{+} .

G. 4. — Cationes que precipitan por $S^{=}$ en medio ácido ($pH \cong 1$): As^{+++} , Sn^{++} , Sn^{+++} , Sb^{+++} , Hg^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Bi^{+++} , Cd^{++} , As_5^+ ($AsO^{=}_4$).

Doble descomposición con CO_3Na_2 : origina una solución (G. 5) y un precipitado (G. 6).

G. 5. — Solución alcalina: PO_4^{---} , F^- , borato, oxalato, acetato, K^+ y Al^{+++} (AlO_2^-).

G. 6. — Precipitado: Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} , Zi^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} y PO_4^{---} (retenido).

Separado G. 2: sobre una fracción de la solución se hace un grupo especial (G. E.) que comprende: $CrO_4^{=}$, ClO_3^- (IO_3^- , BrO_3^-), NH_4^+ y NO_3^- .

La investigación del sodio se hará por coloración a la llama o por reacción química en el ensayo previo.

La idea inicial de este trabajo fué estudiar una marcha de investigación de aniones, en escala semimicroquímica, en la que se evitara la doble descomposición inicial con carbonato de sodio, causa de muchos inconvenientes y tratando de sistematizar la investigación para reducir al mínimo los ensayos complementarios.

La marcha se iniciaría con la investigación y separación de aniones que dan productos volátiles en medio ácido, para inmediatamente separar el grupo que precipitan en medio ácido por el catión Ag^+ ; la otra etapa sería eliminar el exceso de Ag^+ y todos los cationes que precipitan por el H_2S en medio ácido; a esta altura, ya eliminados muchos aniones alterables y cationes anfóteros, era posible hacer una doble descomposición con carbonato de sodio en condiciones favorables y la eliminación de los cationes restantes es bastante amplia; a la solución alcalina sólo pasarían: K^+ , Na^+ y pequeñas cantidades de aluminio, pues el zinc pasa difícilmente.

Planteado el problema en esa forma surgió inmediatamente la idea que con algunos ajustes podría planearse una marcha sistemática general para aniones y cationes.

Antes de exponer la marcha general voy a desarrollar unas ideas previas sobre el problema de las marchas sistemáticas desde el punto de vista pedagógico y técnico.

Es indiscutible que una marcha sistemática en la enseñanza del Análisis Químico Cualitativo tiene una doble finalidad: valor pedagógico y valor técnico.

Por su valor pedagógico debe servir para estudiar e interpretar los principios generales de la química, en especial, el comportamiento de las soluciones acuosas.

En el orden técnico se estudian principalmente, las propiedades analíticas de los elementos y compuestos más corrientes, que pueden

servir de base para su investigación, separación y dosificación por sus propiedades químicas.

Culminando esa preparación se acostumbra a enseñar una marcha sistemática que posiblemente el estudiante de hoy tratará de emplear cuando tenga en el futuro un problema técnico que resolver.

La posible utilidad de la marcha quedará limitada al valor relativo de la misma; por ello estimo que el valor real de una marcha sistemática es conocer su valor relativo, que se puede definir: como la capacidad de una marcha sistemática cuando es realizada con técnica ajustada de descubrir los componentes de una mezcla.

Una marcha sistemática general que comprendiera todos los elementos y sus compuestos, capaz de descubrir cantidades ínfimas de cualquier constituyente, aún en proporción apreciable de otro constituyente, se puede estimar en el momento actual como una utopía química y si se llegara a establecer resultaría tan larga y penosa que sería de poca utilidad práctica.

Una marcha sistemática general se puede simplificar haciendo limitaciones: 1.º) limitar los elementos y compuestos que es capaz de descubrir incluyendo sólo los más corrientes; 2.º) limitar la proporción de cada elemento que puede encontrarse frente a una proporción de los demás elementos compuestos.

Existen otros factores a tomar en cuenta, la marcha debe ser simple y ágil; los reactivos deben ser corrientes y mínimos, si fuera posible al alcance de los estudiantes más modestos, de modo que pudieran tener un equipo personal en su propia casa.

Considero que una marcha sistemática, perfecta en el orden técnico, a base de reactivos costosos, capaz de resolver por reacciones al toque toda la investigación cualitativa, posiblemente sería poco útil, dada la finalidad de la enseñanza del análisis químico cualitativo.

Al plantear en esta forma el posible estudio de la marcha sistemática que voy a estructurar, lo hago tratando de contemplar la faz pedagógica y técnica.

Los elementos y compuestos son los más vulgares, los que se incluyen en los textos corrientes del análisis químico cualitativo; es mi propósito ir ampliando la marcha de modo de incluir más elementos y compuestos, en especial aquéllos que por sus aplicaciones industriales o medicinales pueden aparecer en el trabajo de un profesional.

Con respecto a la proporción, los estudios iniciales se harán sobre la base de una muestra de unos 25 miligramos, tratando que pueda descubrirse un elemento en la proporción de 0,5 a 1 mg.

Podría objetarse que ese límite es excesivamente bajo, pues sólo llegaría a revelar los constituyentes en proporción de 2 al 5 %.

Estimo que el valor relativo de una marcha sistemática general no está en la proporción, lo fundamental es dar con cierta precisión

los límites de su valor relativo; la mayoría de las marchas corrientes tienen el defecto que sus autores no precisan límites, y así resultan de poca utilidad técnica; cuando en una marcha sistemática se indica el valor relativo de la misma, quien tiene que aplicarla sabrá el grado de seguridad de su análisis; si su problema exige mayor precisión buscará otras marchas o aplicará otros procedimientos de investigación; en realidad, la mayoría de los problemas técnicos y científicos, de análisis cualitativo se resuelven por procedimientos especiales.

La utilidad de una marcha sistemática general limitada a descubrir los constituyentes principales de una mezcla es evidente, pues conocidos esos constituyentes es fácil orientarse para investigar los constituyentes en menor proporción.

Si se trata de mezclas industriales, minerales, aleaciones, sustancias medicamentosas, los constituyentes principales orientan el problema en su orden técnico y muchas veces los constituyentes secundarios son una consecuencia de los principales, ya sea como impurezas, ya sea como agregados para una finalidad determinada; es en ese aspecto, que una marcha sistemática general ágil y sencilla puede ser de gran utilidad.

Los límites de mg. 0,5 a 1 y la proporción del 2 al 5 % serán siempre relativos: operando con tomas de ensayo mayores, en problemas simples y elementos que tienen reacciones muy sensibles el límite puede ser muy inferior, pero en condiciones de mezclas muy complejas y para elementos que tienen reacciones poco sensibles la proporción puede ser mayor.

Una marcha sistemática general ofrece la ventaja de aprovechar lo más posible la muestra sometida al análisis, evitando al mismo tiempo el fraccionamiento de muestras que exigen las marchas parciales.

En esta exposición me limitaré a dar el plan de la marcha a estudiar, desgraciadamente el estudio total demanda mucho tiempo debido a la infinidad de ensayos y problemas que se deben realizar.

En general, he respetado los grupos clásicos analíticos que en la práctica corriente han demostrado ser de gran utilidad como método de separación e investigación; en ese aspecto, el mérito del trabajo es buscar una coordinación que permita la investigación simultánea de aniones y cationes.

La marcha será bosquejada sobre la base de una solución acuosa, ya sea que el problema se presente en esa forma, ya sea proveniente de la disolución de la muestra sólida en agua, ácidos diluïdos o concentrados; la diferencia estará en que la investigación del primer grupo, aniones que dan productos volátiles en medio ácido, se hará en el momento mismo de emplear el disolvente ácido.

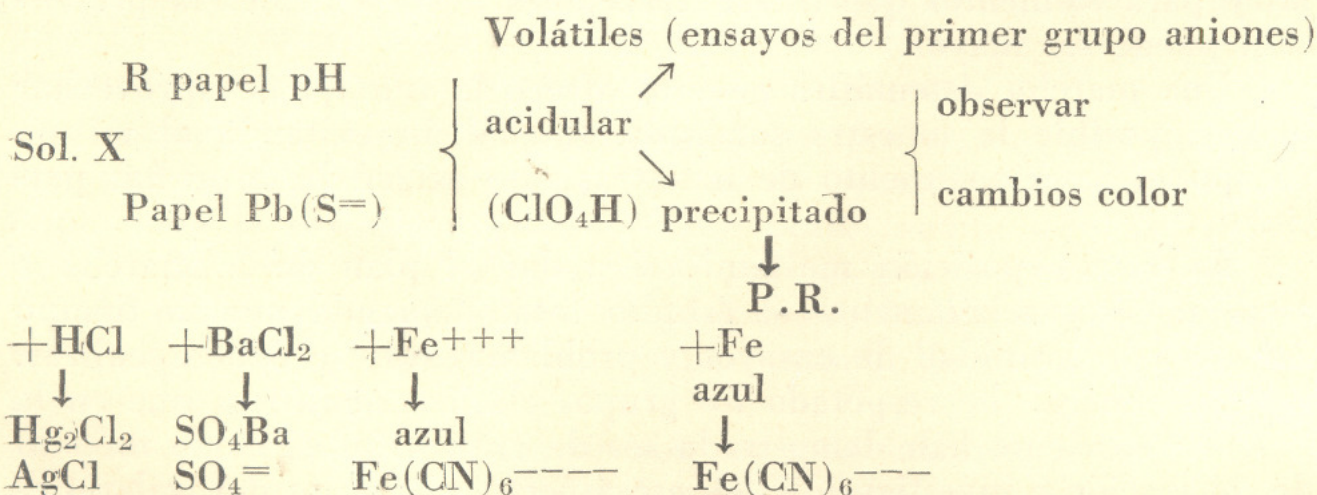
Se recomendará iniciar el análisis con un ensayo previo de orientación que comprenderá:

- 1.º Reacción de la solución (papel pH).
- 2.º Reacción al toque de papel de plomo (presencia de S⁼).
- 3.º Si es alcalina o ligeramente ácida (pH 6) se acidulará, preferentemente con ácido perclórico, tratando de observar las consecuencias del cambio de reacción; cambio de coloraciones, precipitación, formación de productos volátiles.
- 4.º Acción del Cl⁻ (HCl). Formación de precipitado persistente en caliente (AgCl - Hg₂Cl₂).
- 5.º Acción del BaCl₂. Presencia de SO₄⁼.
- 6.º Acción de FeCl₃. Presencia de ferrocianuros, en caso negativo adición de Fe (torneadura o polvo). Presencia de ferricianuros. El resto de la solución se reservará para otros ensayos.

Teniendo en cuenta la sensibilidad de las reacciones empleadas para este ensayo previo de orientación, bastará destinar 5 mg. de muestra en un volumen 1 ml.

Por el momento sólo se hicieron reacciones de sensibilidad, este ensayo no es completamente imprescindible, pues la marcha general sólo necesita conocer la presencia de S⁼, ferro y ferricianuros con el fin de hacer una precipitación previa por sales de Cd y facilitar la resolución de problemas que esos aniones complican.

Esquema del ensayo de orientación (provisorio)



P.R. indica formación de precipitado por cambio de reacción o cantidades apreciables de K.

La adición de Fe⁺⁺⁺ podría revelar: SCN⁻ y I⁻.

Este ensayo de orientación es provisorio, pues existe el propósito de emplearlo como ensayo complementario de la marcha general, salvando las lagunas que pueda presentar y la investigación de Na.

El empleo del ácido perclórico tiene la ventaja de ser un anión muy estable y que raramente produce precipitación de cationes en soluciones diluídas; en la marcha general podría sustituirse por SO₄H₂ 3N; el inconveniente está en el caso de una solución capaz de originar un precipitado por cambio de reacción (P.R.) que moles-

taría en la investigación del Ba^{++} , Sr^{++} y Pb^{++} precipitados juntamente como sulfatos.

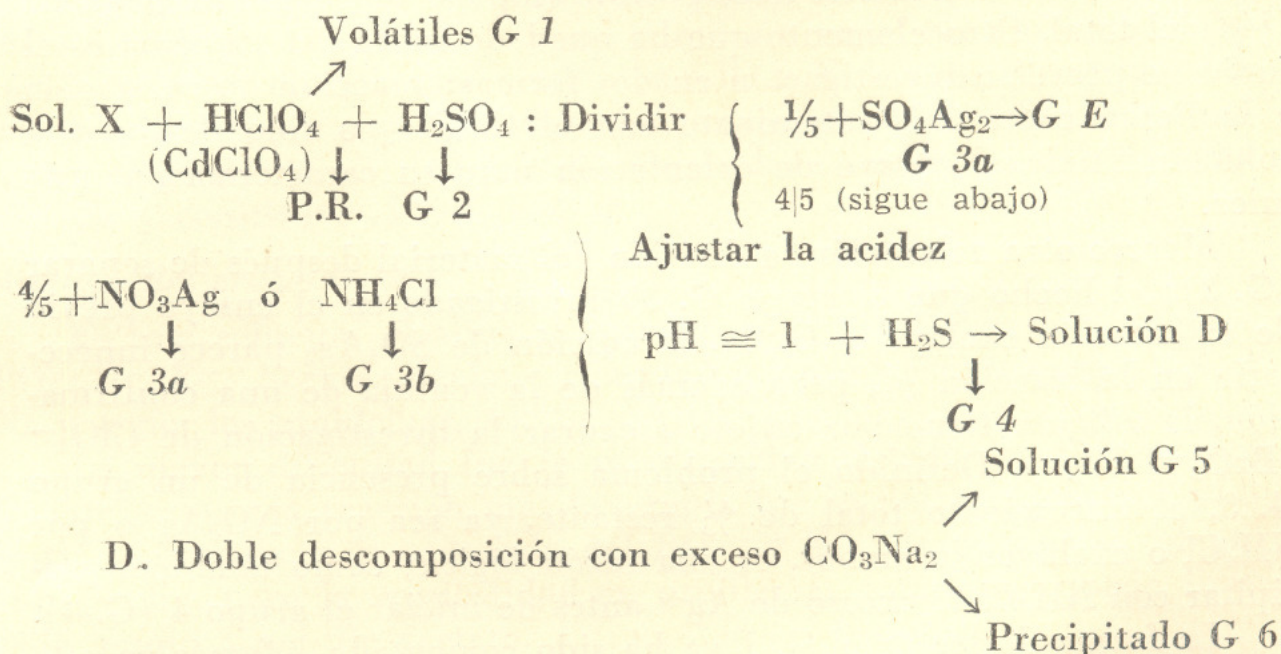
En la marcha general se indica cuando existe; $S^{=}$, ferro o ferricianuros, emplear una sal de Cd antes de acidificar la solución; para evitar el inconveniente anterior se debe emplear ClO_4Cd , producto raro pero fácil de preparar a partir de Cl_2Cd , $(NO_3)_2$, $(CO_3)Cd$, evaporados con exceso de ClO_4H .

Para aplicar la marcha general es conveniente regular la toma de ensayo hasta unos 25 mg en un volumen de 2 a 3 ml.; en presencia de $S^{=}$, ferro y ferricianuros se adiciona una sal de Cd y se acidula en ligero exceso; se separa el precipitado, cuyo análisis podrá realizarse aparte; la solución es sometida a la destilación en la forma descrita en el trabajo sobre "Investigación rápida de aniones que originan productos volátiles". Como puede verse en dicho trabajo, la separación de este grupo técnicamente sencilla tiene complicaciones por reacciones secundarias.

Con el fin de facilitar el estudio de la marcha proyectada voy a desarrollar un esquema de la misma.

Cuadro de la marcha sistemática proyectada

(Los precipitados se indican con flechas hacia abajo)



- G. 1. — Aniones que dan productos volátiles: $CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, NO_2^- , ClO^- , CN^- .
- G. 2. — Cationes que precipitan con el $SO_4^{=}$ medio ácido: Ba^{++} , Sr^{++} , Pb^{++} .
- G. 3a. — Aniones que precipitan con Ag^+ medio ácido: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .
- G. 3b. — Cationes que precipitan con Cl^- medio ácido: Hg_2^{++} , Ag^+ .
- G. 4. — Cationes que precipitan con H_2S en medio ácido (pH \cong 1):

en frío: As, Sb, Sn, Hg, Cu, Fe, Bi, Cd; en caliente: As (AsO_4^{---}).

G. 5. — Aniones solubles en medio alcalino: PO_4^{---} , F^- , oxalato, borato, acetato; además K^+ y posible Al^{+++} (AlO_2^-).

G. 6. — Cationes que precipitan en medio alcalino (CO_3Na_2); tercer grupo clásico de cationes (Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Mn^{++}). Además Ca y Mg. (El precipitado puede retener PO_4^{---}).

Además de esos grupos tenemos: $\text{S}^=$, ferrocianuros, ferricianuros y $\text{SO}_4^=$, que se investigan aparte (ensayo previo).

El grupo especial G. E. comprende: $\text{CrO}_4^=$, ClO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- ; se investigan en la fracción de $\frac{1}{5}$ después de separar el precipitado posible G. 3a; la solución se somete al siguiente proceso ordenado: adición de H_2O_2 (color azul: $\text{CrO}_4^=$); luego se agrega Fe^{++} , formación de precipitado (AgCl) puede indicar ClO_3^- ; pero el BrO_3^- y IO_3^- darían precipitados cuyos análisis se puede hacer como G. 3a.

Separado el precipitado anterior, se alcaliniza con soda y se investiga NH_3 (NH_4^+) con el R de Nessler, luego se agrega aluminio y se investiga igualmente NH_3 (presencia de NO_3^-).

Este grupo especial está justificado porque los constituyentes que lo forman son de difícil ubicación en una marcha general; pero teniendo reacciones sensibles hace posible emplear una fracción pequeña ($\frac{1}{5}$) del total. Otro elemento que ha quedado fuera del esquema es el sodio, se prevé su investigación en dos formas: reacción de coloración a la llama antes del tratamiento con el CO_3Na_2 o sino destinar la solución final del ensayo de orientación para su caracterización química.

Merece otra aclaración la división del material después de separar (G. 2); el hecho que el grupo G. 3b investigado en el ensayo previo de orientación excluye el G. 3a, la adición de SO_4Ag_2 parece innecesaria en la fracción $\frac{1}{5}$, pero además de la ventaja de una confirmación, la adición tiene por objeto asegurar la investigación de ClO_3^- (BrO_3^- , IO_3^-). Definido el problema sobre presencia de un grupo G. 3, el tratamiento total de $\frac{4}{5}$ restante, ya sea por NO_3Ag o por NH_4Cl o excluyendo ambos, es una razón lógica; como también, precipitar con NH_4Cl el exceso de Ag^+ antes de iniciar el grupo 4 (G. 4).

La forma de tratar el G. 1 ya ha sido comentada, además en este número de la revista se publica el estudio completo.

El precipitado del G. 4, que constituye el segundo grupo clásico de cationes, será estudiado en otro trabajo sobre la base de hacer la precipitación con un reactivo líquido, sulfuro de amonio de conocida alcalinidad, pues tiene la ventaja de dar una gran agilidad a la aplicación de la marcha propuesta. Este trabajo está pronto para su publicación.

Los precipitados G. 2, G. 3a, G. 3b, son grupos clásicos bien estudiados; en su oportunidad haré los ensayos complementarios para estudiar la técnica más recomendable de acuerdo al valor relativo de esta marcha.

Respecto al grupo especial (G. E.) sólo he realizado ensayos parciales de sensibilidad estimando posible su adaptación a las características de esta marcha.

La parte final de la marcha mereció de mi parte especial atención y estimé prudente someterla a ensayos relativamente intensivos, que voy a exponer a continuación.

La técnica de la doble descomposición con CO_3Na_2 , asegurando al mismo tiempo la eliminación de sales amoniacales, aplicada a esta altura de la marcha, ya eliminados muchos aniones y cationes que pueden molestar y que por lo tanto el problema se ha simplificado, permitía esperar una separación efectiva de constituyentes como para facilitar la investigación de los mismos.

Como la técnica empleada posiblemente no es definitiva, la voy a exponer en forma esquemática; la solución proveniente de G. 4 se concentra y se oxida con HNO_3 ; en la misma cápsula se agrega solución de CO_3Na_2 (2M) hasta reacción netamente alcalina y luego un exceso de unas XV gotas. Se concentra a consistencia siruposa (evitar sequedad). Se toma por 2 a 3 ml. de agua; hervir y pasar a un tubo; lavar la cápsula con 2 ml. de agua y recoger en el mismo tubo; colocarlo en baño de agua en ebullición (B.A.E.) unos 3' agitando a menudo. Se separa por centrifugación una solución límpida que constituye el grupo (G. 5); el precipitado se lava con 2 ó 3 ml. de agua caliente y constituye el grupo (G. 6).

Análisis del grupo G. 5

Es una solución alcalina que mantiene en solución los aniones: PO_4^{---} , F^- , borato, oxalato y acetato; pasará igualmente el K y Na y según los problemas, Al^{+++} (AlO_2^-).

La mayor dificultad fué la investigación sistemática del acetato en este grupo; la reacción más favorable fué la del cacodilo por permitir la investigación ordenada del BO_2^- y K^+ ; la técnica se adaptó con ese fin, pero la sensibilidad en problemas complejos quedó limitado a solo 3 mg. de acetato.

La solución alcalina se acidula con HCl (3N) y con solución de CO_3Na_2 se lleva a medio ligeramente alcalino, más cómodo sería el NH_3 , pero las sales NH_4^+ molestan en la reacción del cacodilo; si se forma precipitado verificar la existencia de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por la reacción del aluminón. La solución se precipita con Cl_2Ca en frío; el precipitado puede contener: fluoruro, oxalato, fosfato y carbonato de calcio; en medio ácido acético se separan por disolución los dos últimos. El precipitado insoluble en medio acético, se trata con H_2SO_4

diluído y adicionando MnO_4K 0.05N en caliente se investiga el oxalato; destruido el exceso de MnOK_4 con sulfito, se precipita el fluoruro en medio amoniacal y luego acético; un precipitado persistente indica F_2Ca que se confirma previa disolución en HCl diluído por la reacción de decoloración del sulfocianuro férrico.

La solución con exceso de Ca^{++} se trata con ligero exceso de CO_3Na_2 , separando el CO_3Ca , la solución se evapora a sequedad, se deseca con cuidado lejos de la llama; el residuo seco se mezcla con anhídrido arsenioso y se calcina en forma progresiva y moderada tratando de percibir el olor aliáceo del óxido de cacodilo, que indica la presencia del acetato. El residuo se trata al frío con X a XV gotas de HCl 3N; con I gota se hace el ensayo al toque sobre el papel de cúrcuma que revela el borato (BO_2^-). Se separa por centrifugación todo residuo insoluble y la solución adicionada con HNO_3 se evapora y se calcina el residuo.

Disuelto el residuo en 1 ml. de agua se investiga el K^+ por la reacción del cobaltinitrito.

Análisis del grupo G. 6 — Precipitado insoluble en CO_3Na_2

Se investigará PO_4^{---} ; Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{++-} , Co^{++} , Ni^{++} ,

El precipitado se disuelve en ácido diluído; sobre una pequeña fracción ($1/10$) se investiga PO_4^{---} por la R. nitromolibdico.

En los ensayos realizados sobre este grupo se empleó la técnica de separación en medio amoniacal: $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$; en caso de presencia de PO_4^{---} se empleó la técnica del acetato férrico.

Para investigar los constituyentes del precipitado anterior se empleó la técnica de la KOH y H_2O_2 .

Los iones bivalentes: CO^{++} , Ni^{++} , Z^{++} y Mn^{++} fueron precipitados al estado de sulfuro aplicando la técnica clásica de separación.

Separados los sulfuros anteriores, la solución se acidula con HCl y concentrada al $1/2$ se trató con oxalato en medio amoniacal separando el calcio, luego con fosfato alcalino, se investigó el Mg^{++} al estado de Po_4MgNH_4 .

Pruebas de verificación: para definir el valor relativo de la técnica.

En un principio se trató de uniformar la cantidad mínima de cada constituyente en 1 mg.; pero notando dificultades, para algunos se elevaron en esta forma: para F^- , Al^{+++} y Zn^{++} la cantidad mínima fué de mg. 1,5; para el acetato fué necesario elevarla a 3 mg.

Los problemas se prepararon sobre la base de 10 mg. para un constituyente en gran proporción, los demás en las cantidades mínimas establecidas; teniendo en cuenta la cantidad de constituyentes

que interviene para cada uno se hicieron tres series de combinaciones; por ejemplo, los problemas de PO_4^{---} fueron:

- PO_4^{---} 10 mg. } (1) Fe^{+++} , Cr^{+++} , BO^{-}_2 (1 mg. c/u) Zn^{++} (1,5)
(2) Co^{++} , Ni^{++} , K^+ (1 mg. c/u) Al^{+++} (1,5)
acetato (3)
(3) Mn^{++} oxalato, Ca^{++} , Mg^{++} (1 mg. c/u);
 F^- (1.5)

En total se estudiaron unos 40 problemas; para el K^+ se consideró innecesario y para el Co , Ni ; Mg , Cr ; se hicieron problemas combinados de 6 mg. c/u. También se resolvió una serie de problemas con 6 mg. de tartrato y citrato; resultando difícil la investigación de acetato, debido a la descomposición de esos componentes orgánicos.

En general los resultados fueron satisfactorios, obteniendo reacciones netas de caracterización; en la investigación de los elementos bivalentes en presencia de grandes cantidades de elementos trivalentes se encontraron las dificultades ya reconocidas para el método de separación utilizado; fué notable la retención de Co^{++} y Ni^{++} por el $\text{Al}(\text{OH})_3$ en el problema de 10 mg. de Al^{+++} y sólo 1 mg. de Co^{++} y Ni^{++} .

Dados los inconvenientes indicados y con el fin de alcanzar mayor precisión en la investigación de este complejo grupo se ha iniciado un nuevo estudio sobre la base de una separación previa de Co y Ni al estado de sulfuro y de desarrollar una técnica general aun en presencia de fosfatos.

Quiero destacar la colaboración prestada por el Sr. Químico-Farmacéutico Cayetano Cano Marotta y los estudiantes señores Iris Sclavo y Walter Bonet, en la resolución de los problemas propuestos.

BIBLIOGRAFIA

La bibliografía relacionada con el presente trabajo será probablemente publicada al finalizar el estudio completo de la marcha sistemática propuesta.

No teniendo conocimiento sobre la publicación de una marcha con las características de la presente "Marcha sistemática semimicroquímica simultánea para aniones y cationes", agradecería cualquier información concreta al respecto.

Referente al valor técnico relativo a esta marcha, o sea, establecer los límites de la cantidad mínima de un constituyente capaz de ser investigado en presencia de determinada cantidad de los otros constituyentes, he tomado como modelo la obra de A. Noyes y W. Brag "A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements".