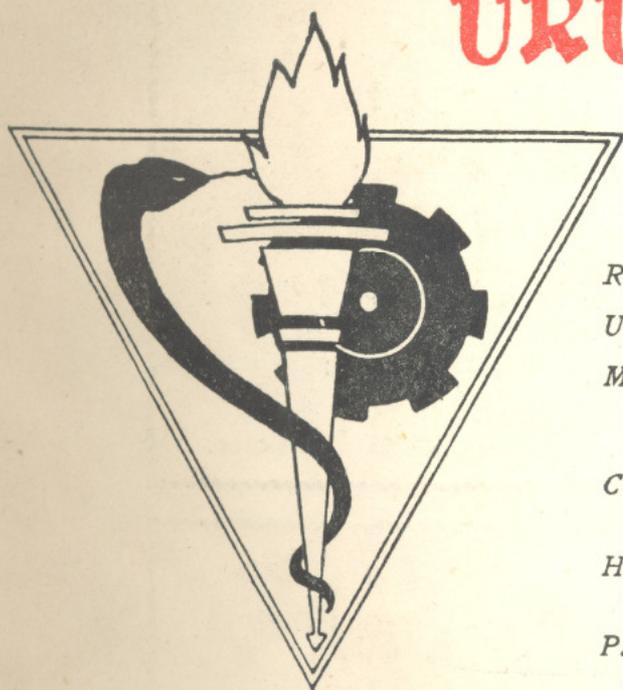


PR



ÓRGANO OFICIAL de la ASOCIACIÓN de ESTUDIANTES de QUÍMICA URUGUAY



— SUMARIO —

<i>Responsabilidad en la Reconstrucción</i>	1
<i>Una traba más</i>	2
<i>Marcha sistemática semi-micro, para la investigación de los aniones más corrientes. Doctores Juan F. Saredo y José D. Lema</i>	3
<i>Contribución al estudio de la nutrición vegetal en cultivos sin tierra. Q. F. J. Cabezas de Aragunde</i>	28
<i>Hemicelulosas del endosperma del trigo. Q. J. Jacinto R. Muxí Freccero</i>	38
<i>Papel de los tioles en la oxidación enzimática del acetaldehído. C. Milstein y A. O. M. Stoppani</i>	46
<i>Estudio Cinético sobre la aldehído deshidrogenasa de levadura activada por K. (Enzima de Black). C. Milstein y A. O. M. Stoppani</i>	55
<i>Noticias Químicas</i>	64
<i>Sección Bibliográfica</i>	66

1956 - 57

Número único

Vol. VI - VII

Marcha sistemática semi-micro, para la investigación de los aniones más corrientes

Dres. JUAN F. SAREDO y JOSE D. LEMA

*Instituto de Investigación y Asesoramiento: Facultad de Química
y Farmacia, Montevideo*

SUMMARY

The systematic analysis is divided into six groups.

The $\text{CO}_3^{=}$, NO_2^- , CN^- , ClO^- , $\text{SO}_3^{=}$ and $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ ions are separated in a perchloric acid medium after investigation of $\text{S}^{=}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

The following groups are separated previous decomposition with CO_3K_2 : Ca^{++} group (oxalic, F^-); Ba^{++} group ($\text{SO}_4^{=}$, $\text{CrO}_4^{=}$); Ag^+ group (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-); by reduction and Ag^+ (ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-); finally NO_3^- and BO_2^- are investigated.

It is possible to work with low salt concentration using HClO_4 and CO_3K_2 , because ClO_4K is a slightly soluble salt.

The whole procedure is carried out in a simple way. And one can detect anion amounts as small as 0.75 mg in a 30 mg sample.

Resumen. — Durante el estudio de una marcha sistemática simultánea para aniones y cationes ^(1 — 2) surgió la posibilidad de estructurar una marcha relativamente ágil y sencilla para los aniones más corrientes. La marcha se desarrolla en seis grupos previa investigación al toque del $\text{S}^{=}$, ferro y ferricianuro; en medio ácido perclórico se separan los aniones que dan productos volátiles ($\text{CO}_3^{=}$, NO_2^- , CN^- , ClO^- , $\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$), luego de una descomposición con CO_3K_2 , se separará: el grupo del Ca^{++} (oxálico y F^-), el grupo del Ba^{++} ($\text{SO}_4^{=}$ y $\text{CrO}_4^{=}$), el grupo del Ag^+ (Cl^- , Br^- , I^- y SCN^-), reduciendo con Fe^{++} se separa ClO_3^- , BrO_3^- y IO_3^- y por último se investiga el NO_3^- y BO_2^- .

Según ⁽²⁾, se estima preferible incluir la investigación del PO_4^{\equiv} , AsO_2^- y AsO_4^{\equiv} y acetato en la marcha de cationes.

Como soluciones precipitantes se emplean percloratos, dando técnicas sencillas para preparar los reactivos; el empleo del CO_3K_2 y HClO_4 , impide las concentraciones salinas excesivas, por precipitación del ClO_4K .

La marcha fué sometida a una rigurosa verificación de mezclas variadas, pudiendo establecerse, que en general, permite investigar cualquier anión en cantidades alrededor de mgr. 0,75 en presencia de unos 30 mgrs. de constituyentes totales (aniones y cationes en partes equivalentes).

Se ha reconocido siempre que la investigación analítica de aniones no presenta la misma facilidad para la sistematización como se observa en la búsqueda de cationes. Esta ha de ser la razón por la cual las técnicas descritas han sido concebidas; unas mediante ensayos directos ya para la identificación individual o de grupos de aniones, sobre diferentes porciones de la muestra para análisis; y otras, tal vez las menos, orientadas hacia una sistematización, variable en su alcance, desde unos pocos aniones —generalmente grupos— hasta un grado mayor como para merecer el calificativo de marchas sistemáticas para aniones.

Dentro de la primera categoría se pueden citar las técnicas clásicas de Konnink ⁽³⁾, de Fresenius ⁽⁴⁾ donde se hacen clasificaciones analíticas de aniones, relativamente complejas, del tipo de Treadwell ⁽⁵⁾ y Treadwell-Hall ⁽⁶⁾, con pocos intentos de sistematización, realizando los reconocimientos mediante ensayos directos ya sobre los precipitados de grupos, ya sobre la solución original.

En las diferentes técnicas, aún sin hacer sistematización, el número de grupos analíticos es variable, así como también los reactivos generales o de grupo.

Curtman ⁽⁷⁾ hace tres grupos (grupo sulfato, cloruro y soluble), mientras otros como Engelder ⁽⁵⁾, Evans, Garret, Quill ⁽⁹⁾ forman un cuarto grupo a expensas de algunos miembros de los tres anteriores, conocido con el nombre de grupo volátil.

En relación a la formación de este grupo se pueden hacer objeciones por el hecho de realizar su estudio en medio ácido facilitando

interacciones redox, objeciones que en algunos casos son irrefutables pero que en otros, como veremos en el estudio de nuestra técnica, no tienen tanta entidad.

En relación a los reactivos generales, se han usado en la formación de grupos, sales de calcio, bario y plata, generalmente nitratos o cloruros, pero también se han propuesto los acetatos, por ejemplo Dobbins ⁽¹⁰⁾, Barber-Taylor ⁽¹¹⁾ y éstos haciendo actuar por separado los acetatos de calcio y bario de modo de fraccionar el grupo generalmente conocido por grupo del sulfato.

Como reactivos generales de precipitación en la formación de grupos se han propuesto, como veremos más adelante, sales de cadmio, zinc, plomo y litio como base de agrupamientos distintos, a veces buscando la creación de grupos más reducidos.

Con un plan de trabajo sistematizado Noyes-Swift ⁽¹²⁾ describen una técnica que permite la investigación, aunque de un número limitado de aniones sobre una misma toma de ensayo, indicando algunos pocos ensayos especiales para investigaciones complementarias.

Flosdorf y Henry ⁽¹³⁾, trabajando también en macro-escala, han descrito un sistema de análisis para 19 aniones comunes reunidos en cuatro grupos, sobre la base de un grupo volátil, un grupo soluble y dos grupos precipitados por los reactivos generales acetato de bario y acetato de plata.

Engelder, Dunkelberger, Schiller ⁽¹⁴⁾ realizan una marcha sistemática de 5 grupos con la base de los reactivos generales nitratos de calcio, bario, zinc y plata, pero excluyendo algunos aniones como fluoruro, ferrocianuro y ferricianuro.

Dobbins ⁽¹⁰⁾ realiza un esquema analítico sistemático siendo su preocupación el trabajo en medio alcalino para disminuir la interacción redox. Mediante los reactivos generales acetato de calcio, bario, cadmio y plata hace cinco grupos aunque es frecuente, dentro de cada grupo, el ensayo directo de sus constituyentes.

Ultimamente Mallen-Bevillard ⁽¹⁵⁾ han realizado un estudio sistemático sobre la base del esquema de Engelder, sustituyendo el reactivo AgNO_3 por el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y agregando otro reactivo: el nitrato de litio. La técnica ha sido descrita para macro-escala, forma 7 grupos e incluye algunos aniones no frecuentes.

Recientemente De Leo-Bellino ⁽¹⁶⁾ proponen un esquema siste-

mático micro-analítico sobre la base de la clasificación de Feigl pero aumentando el número de grupos mediante el uso de otros reactivos corrientes.

De un modo casi general, en los estudios de sistematización no se hacen referencias ni se dan números respecto a las proporciones de los constituyentes de las mezclas, dentro de las cuales son efectivas las técnicas propuestas. A veces tan sólo para casos aislados se hacen estas referencias, constituyendo a nuestro juicio una falla ya que no se fija un margen de seguridad para la aplicación técnica de la marcha sistemática.

En nuestro estudio ha sido preocupación fundamental este aspecto que hacemos resaltar, como podrá apreciarse en el desarrollo del trabajo.

En un problema tan estudiado como las marchas sistemáticas de aniones es difícil establecer los méritos relativos de una técnica; estimamos que la marcha propuesta tiene los siguientes:

- 1.º Es una tentativa de sistematización, relativamente completa para los aniones más corrientes pues sólo al final se divide el material para investigar el NO_3^- y BO_2^- .
- 2.º El empleo del CO_3K_2 para la doble descomposición en la eliminación de cationes y el uso de HClO_4 ; permite tener soluciones de baja concentración salina, ya que el ClO_4K es poco soluble en frío.
- 3.º Se sometió la marcha a una rigurosa verificación en mezclas variadas de aniones y cationes, lo que permite establecer la posibilidad de investigar un anión en cantidades alrededor de mg. 0.75 en presencia de 30 mgrs. de constituyentes totales en cantidades equivalentes de aniones y cationes.
- 4.º Se hizo un estudio crítico de la real importancia del problema de mezclas de aniones incompatibles en medio ácido.

ESQUEMA GENERAL DE LA MARCHA

Con el fin de facilitar su estudio, el desarrollo de la marcha se divide en 7 operaciones, que incluyen la investigación y separación de 6 grupos de aniones; además, para simplificar los esquemas se usan las siguientes abreviaturas y siglas:

S.	Indica solución, solubilizar o disolver
P.	Precipitado, precipitación; puede indicar residuo
P.P.	Adicionar reactivo hasta precipitación total
G.	Indica grupo
R.	Reactivo o reacción
A.	Acido
+	Indica adicionar el reactivo que sigue a continuación
-	(Guión); continúa o sigue la operación
~	Alrededor, aproximado
B.A.E.	Indica que se coloca en un baño de agua en ebullición
B.A.S.	En un baño suave (70°) o poco tiempo a B.A.E.
r. ác.	Reacción ácida al papel de tornasol
r. al.	Reacción alcalina al mismo papel

Luego de una centrifugación, cuando la solución o el precipitado se despreja, se agrega la letra T. (tirar); S.T. desprejar solución; P.T. desprejar residuo o precipitado.

Para indicar magnitudes se emplearán los símbolos corrientes; por ejemplo: mg. (miligramos); ml. (mililitros); ' (minuto); '' (segundo).

Los números romanos indican gotas de reactivos.

Las fórmulas químicas. — Representan un reactivo de determinada concentración; así:

HCl, HNO₃, HClO₄, NH₃, NaOH. Para la concentración 3N.

KOH, A. acético, A. fórmico. Concentración 6N.

La letra "c" después de la fórmula, indica: concentrado: HCl c. (D ~ 1,19); NH₃ c. (D ~ 0,90); HNO₃ c. (~ 1,40).

En otros casos, cuando no se indique especialmente, se tomará para ácidos o bases como 3 N; para sales, al 5 %. Respecto a reactivos especiales, si no se dan fórmulas, se emplearán las corrientes.

Aclaración: Los números que aparecen en el texto de la técnica corresponden a las observaciones de la misma.

1.ª Operación: Ensayos previos. (Investigación de S⁼, ferro y ferricianuro)

Investigación de aniones volátiles (NO₂⁻, CO₃⁼, SO₃⁼, S₂O₃⁼, CN⁻, Cl⁻)

Corresponde los siguientes ensayos escalonados: reacción del medio; investigación de S⁼ (toque con papel Pb⁺⁺); ajuste de acidez con HClO₄; investigación de ferro y ferricianuro al toque con Fe⁺⁺⁺

y Fe^{++} (en presencia de esos aniones, se separan con Cd^{++}); calentar en B.A.E. exponiendo un papel reactivo de NO_2^- ; exponer luego I gota de NaOH que recogida sobre nitrato de Ba se investiga: en el precipitado, $\text{CO}_3^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{=}$); y en la solución CN^- y ClO^- . Exponer luego un papel redox. La solución, previa eliminación de aniones volátiles, pasa a 2.^a operación; se diferencia con S_2 .

2.^a Operación. Depuración de cationes.

A S_2 se adiciona exceso de CO_3K_2 (puede intercalarse la investigación del NH_4^+). Luego se concentra a un volumen de ml. 0,5; se diluye con 3 ml. de agua. Centrifugar; P.T.; la solución se acidula con HClO_4 , luego NH_3 a r. al. Enfriar bien. Centrifugar: P.T. La solución (S_3) pasa a 3.^a operación.

3.^a Operación. Separación e investigación del grupo de Ca^{++}

($\text{Ox}^{=}$ (oxalato) y F^-)

A S_3 , se adicionan V gotas de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ca}$, calentar en B.A.E. ($\sim 3'$). Hacer P.P.; centrifugar. El P. constituye el grupo del Ca^{++} ; la solución (S_4) pasa a 4.^a Operación.

4.^a Operación. Separación e investigación del grupo del Ba^{++}

($\text{SO}_4^{=}$, $\text{CrO}_4^{=}$)

A S_4 , se adiciona II gotas de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$. Calentar en B.A.E. (unos 2'). Verificar P.P. Centrifugar: P. constituye el grupo del Ba^{++} ; a la solución se adiciona V gotas de H_2SO_4 . Calentar en B.A.E. Verificar P.P. del Ba^{++} , enfriar y agitar. Centrifugar P.T.; la solución (S_5) pasa a 5.^a Operación.

5.^a Operación. Separación e investigación del grupo del Cl^-

(Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-)

A S_5 , se adiciona I gota de ClO_4Ag (observar), luego otra gota; calentar en B.A.E.; hacer P.P. Centrifugar: el P. constituye el grupo del Cl^- ; la solución (S_6) pasa a 6.^a Operación.

6.^a Operación. Separación e investigación del grupo del ClO_3^-

(ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-)

A S_6 , se adiciona III gotas de Fe^{++} . Calentar en B.A.E. Si precipita, hacer P.P. con SO_3Na_2 y ClO_4Ag ; centrifugar. El P. constituye el grupo del ClO_3^- ; la solución S_7 pasa a 7.^a Operación.

7.^a Operación. Investigación de BO_2^- y NO_3^-

La solución (S_7) se alcaliniza con KOH (II gotas de exceso). Enfriar y agitar. Centrifugar: P.T.; la solución se divide en dos partes para investigar separadamente: BO_2^- y NO_3^- .

TECNICA DETALLADA DE LA MARCHA

1.^a Operación. Investigación previa de $S^{=}$, ferrocianuro y ferricianuro.

Separación e investigación de aniones volátiles (NO_2^- , $CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, CN^- , ClO^-)

La marcha se aplica a soluciones acuosas operando con muestras de unos 30 mg. de constituyentes, en un volumen de 3 ml. y las operaciones se desarrollan en tubos de centrifuga corrientes cónicos de unos 15 ml. de capacidad; al final se darán normas de adaptación para las distintas muestras. Se toma la reacción de la solución al toque con papel de tornasol o mejor con papel indicador de pH.

Investigación de $S^{=}$. — Sobre un papel, donde se ha evaporado una gota de solución de acetato de plomo al 10 %, se hace un toque con una gota de solución problema y se observa varios segundos; una mancha oscura: indica la presencia de $S^{=}$.

Ajuste de la acidez. — Si la solución es neutra o alcalina se acidula con $HClO_4$ 3N agregando un exceso de V gotas; si es netamente ácida (pH \sim 1) se emplea directamente; si su acidez es más débil se adiciona $HClO_4$ hasta reacción bien neta (pH \sim 1). Si se produce algún precipitado por cambio de reacción, se deja en suspensión y se prosigue la marcha.

Investigación de ferro y ferricianuro. — Se retira una gota de la solución problema con la que se humedece un papel de filtro, agitar al aire l'; luego cerca del borde de la mancha se coloca una gota de solución Fe^{++}/Fe^{+++} (1) de modo que difunda en la mancha de la solución problema; la aparición de una coloración azul indica la presencia de ferro y/o ferrocianuro. (2) Si se desea diferenciarlos, se repite el ensayo con soluciones independientes de Fe^{++} , para ferricianuro; y de Fe^{+++} para ferrocianuros. Constatada la presencia de cualquiera de esos aniones, debe procederse de inmediato a su precipitación adicionando ClO_4Cd (3) hasta P. total; la marcha se prosigue dejando el precipitado en suspensión mientras se realiza la investigación del grupo de aniones volátiles.

INVESTIGACION DE ANIONES VOLATILES

Investigación de NO_2^- . — Una tira de papel de filtro, se moja en un extremo con el reactivo de Ilosva depositando una gota de cada solución (4); se introduce en la boca que contiene la solución pro-

blema (5) y se coloca en un B.A.E. lenta, donde se mantiene unos 15 segundos. Una coloración *roja intensa* indica: *presencia de NO_2^-* ; muchas veces se forman coloraciones rosadas que no deben tenerse en cuenta.

Investigación de $\text{CO}_3^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$. — Retirado el papel de Ilosva se deja el tubo en B.A.E. durante 1' (o poco más); luego se retira y agita bien; en seguida se introduce un tubo de vidrio mojado en solución de NaOH 3N (6) y se mantiene en la atmósfera de vapor a una altura de 1 cm. de la superficie 1' (o poco más), luego se retira (el tubo con la solución problema se vuelve al B.A.E.) y se introduce rápidamente, en un tubo de centrifuga donde se había puesto previamente ml. 1,5 de solución de nitrato de Ba 0,05 M. Agitar como para mezclar la gota de NaOH y los vapores condensados sobre el tubo de vidrio, luego dejar en contacto alrededor de 1'. Comparar el enturbiamiento obtenido con un ensayo en blanco realizado en las mismas condiciones sobre 3 ml. de agua destilada (7); si el enturbiamiento supera al ensayo en blanco hay probabilidad de existencia de $\text{CO}_3^{=}$ en el problema. Centrifugar y decantar bien. La solución se reserva para la investigación de CN^- y ClO^- ; sobre el precipitado se agrega, gota a gota, solución de yodo (I_2 . 0,01N, en HCl 2N). Si llegan a decolorarse dos o más gotas de yodo y la solución queda turbia después de colocarla en B.A.E. unos 2': *indica presencia de $\text{SO}_3^{=}$ o $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$* (8); si la solución queda límpida y el enturbiamiento observado en la solución de Ba^{++} fué superior al blanco, *indica presencia de $\text{CO}_3^{=}$* (9).

Investigación de CN^- y ClO^- . — Se realiza sobre la solución de nitrato de Ba luego de separar el precipitado; pero antes conviene observar la solución problema que había quedado en el B.A.E. y hacer un ensayo de orientación con un papel redox. Si el tubo es observado, durante toda la operación, en presencia de cantidades de $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ (alrededor de mg. 0,75), se observa un enturbiamiento progresivo (azufre coloidal), siendo una de las características que indica la presencia de ese anión (10). Se retira el tubo del B.A.E., se observa; luego se agita bien y después de unos 5" (segundos) se introduce un papel humedecido en sus dos extremos en el reactivo redox (11); el extremo que queda fuera del tubo sirve de comparador. Si el extremo se decolora ($\sim 5''$) indica presencia de reductores; si comparativamente se oscurece ($\sim 10''$), indica presencia de oxidantes. En

el caso que el ensayo previo reveló la presencia de $S^{=}$, conviene emplear, en lugar del papel Redox, un papel de Pb^{++} para verificar la persistencia del $S^{=}$; pues la presencia de $S^{=}$ determina investigar el CN^{-} por una técnica especial, que se describe al final. En ausencia de $S^{=}$, a la solución de nitrato de bario se agrega una gota de solución Fe^{++} (1) y luego I gota de $NaOH$ para asegurar el medio alcalino; se agita y se calienta en B.A.E. unos 5 segundos; se acidula en exceso con H_2SO_4 (unas V gotas). Un precipitado azul o celeste que puede aparecer lentamente (unos 2') indica: *la presencia de CN^{-}* .

Como la presencia de CN^{-} excluye la presencia de ClO^{-} ; sólo en ausencia de CN^{-} , y en especial, si el papel redox acusó oxidantes; se debe realizar la investigación de ClO^{-} ; para lo cual, al tubo anterior se agregan unas III gotas de solución Fe^{++} y se calienta en B.A.E. unos 2'. Centrifugar bien; decantar la solución límpida, agregar I de H_2SO_4 para verificar la P. total de Ba^{++} y luego II de ClO_4Ag (reactivo del grupo del Cl^{-}). Un precipitado blanco indica la presencia de ClO^{-} (12).

Investigación de CN^{-} en presencia de $S^{=}$. — En este caso, a la solución de nitrato de bario, se agrega III gotas de solución de polisulfuro de amonio (13) y III gotas de $NaOH$. Se calienta en B.A.E. unos 2'; luego se acidula con HCl y se mantiene en B.A.E. unos 2' agitando periódicamente para eliminar el H_2S y conglomerar el S. Centrifugar. Se decanta la solución (puede admitirse, que esté algo turbia), se enfría y se adiciona III gotas de solución Fe^{+++} (nitrato al 10 %). Una coloración roja, indica *la presencia de CN^{-}* .

La solución problema, límpida o con el precipitado en suspensión (14), pasa a 2.^a Operación, pero antes conviene eliminar los aniones volátiles (15) que pueden interferir en la investigación de los aniones de otros grupos; para lo cual se trasvasa la solución a un vasito de Bohemia de unos 50 ml. de capacidad y sostenido por una arandela se coloca en un baño de agua en ebullición suave, de modo que la altura de la solución esté al nivel del agua del baño; se mantiene así unos 2 minutos cuidando de reponer el agua que se evapora (la concentración puede originar pérdidas); para facilitar el desprendimiento de los compuestos volátiles, conviene periódicamente insuflar aire con una pera de goma. En presencia de CN^{-} conviene prolongar el calentamiento algún minuto, luego que no se percibe el olor del

HCN; operación que debe realizarse con alguna precaución debido a su toxicidad.

OBSERVACIONES A LA 1.^a OPERACION

(1) Se puede emplear una solución de sulfato ferroso 0,1 M, que se utiliza como reactivo Fe^{++} en esta marcha; pues corrientemente tiene suficiente Fe^{+++} para el ensayo; en caso contrario, mezclar 1 ml. de esa solución, con II gotas de nitrato de Fe^{+++} al 10 %.

(2) La mancha puede aparecer en distintas zonas de difusión, según la naturaleza de la mezcla.

(3) El perclorato de Cd se puede preparar del siguiente modo: 5 ml. de $Cd(NO_3)_2$ conteniendo 5 mg. de Cd^{++} por ml. se colocan en un tubo de centrífuga. Se agrega poco a poco solución concentrada de Na_2CO_3 hasta precipitación total. Calentar y centrifugar. Decantar y lavar el precipitado con 5 ml. de agua conteniendo unas gotas de solución de Na_2CO_3 . Repetir el lavado. Decantar. Disolver en caliente el precipitado en 1 ml. de $HClO_4$ 3M y diluir a 5 ml. con H_2O destilada. Reprecipitar con solución concentrada de Na_2CO_3 . Lavar dos veces con 5 ml. de H_2O destilada conteniendo unas gotas de Na_2CO_3 .

Disolver el precipitado en 1 ml. de $HClO_4$ 3M, mantener en el baño de agua hirviendo para eliminar totalmente el CO_2 y luego diluir a 5 ml. Si se dispone de un CO_3Cd puro, la solución se puede preparar, disolviendo directamente el carbonato en ácido perclórico 3M.

La precipitación se realiza manteniendo la solución problema fría, de inmediato se agrega V gotas de $(ClO_4)_2Cd$, agitar, luego dejar decantar unos 30", con una varilla retirar una gota y humedecer una tira de papel en un extremo que se deja difundir; cerca del borde de difusión se pone una gota de solución Fe^{++}/Fe^{+++} ; si en la zona de contacto aparece una mancha azul, indica que la precipitación no es completa y se adiciona nuevamente $(ClO_4)_2Cd$. Debe tenerse en cuenta, que el color azul puede aparecer donde hay precipitado, por eso, sólo se toma en cuenta el color en la zona de difusión; justificándose la técnica adoptada.

(4) Las dimensiones convenientes para las tiras de papel de filtro son: de 4 a 5 mm. de ancho y unos 6 cm. de largo. Como fór-

mula de R. de Ilosva hemos empleado la de Hodgman —Handbook of Chem.—Phys., 34 Ed., pág. 1491— u otra fórmula corriente.

(5) El detalle técnico de colocar el papel reactivo en el momento de poner la solución en el baño, permite por la velocidad de difusión del NO y la sensibilidad de la reacción, identificar el NO_2^- en mezclas incompatibles con CN^- , S^- , SO_3^- y S_2O_3^- , aún en la proporción de 1 a 20.

(6) Se emplea un tubo de vidrio común (diámetro, unos 5 mm.; largo unos 10 cm.); se introduce en la solución de soda, se deja escurrir bien antes de colocarlo en el tubo de la solución problema.

Debe cuidarse que la NaOH sólo tenga vestigios de CO_3^- ; mezclando 1 gota de NaOH con la solución de nitrato de Ba, sólo debe dar tenue enturbiamiento.

(7) El ensayo en blanco, conviene hacerlo antes de iniciar el análisis y se realiza en las mismas condiciones, sobre 3 ml. de agua destilada, V gotas de ClO_4H ; se calienta 1' en B.A.E. y se sigue en la forma descripta. El tubo se cierra con tapón y servirá como testigo durante las experiencias.

(8) En general mg. 0.75 de SO_3^- da bien; pero el S_2O_3^- que se descompone lentamente, exige mayor cantidad (\sim de mg. 1.5).

(9) En general mg. 0.75 de CO_3^- dan enturbiamiento netos superiores al blanco; la investigación del CO_3^- resulta difícil cuando está en cantidades inferiores pues la presencia normal en el aire, hace dudosa su apreciación. En presencia de SO_3^- y S_2O_3^- la investigación del CO_3^- debe realizarse, asegurando la oxidación previa de esos aniones.

(10) Esta característica pierde valor en los problemas que dan precipitados por cambio de reacción o capaz de originar precipitados en caliente (hidrólisis); como también en presencia de ferro y ferri-cianuro. La presencia del S_2O_3^- puede revelarse posteriormente por el precipitado oscuro con el Ag^+ (5.^a Operación); siendo menos sensible la formación del SO_2 (véase, observación 3).

(11) El reactivo redox es una suspensión azul (yoduro de almidón) con exceso de IK. Se prepara: diluyendo 1 ml. de solución de yodo 0,1 N con 100 ml. de solución de IK al 2 %; luego se adiciona solución concentrada de almidón soluble hasta obtener una mezcla de color azul intenso. La mezcla se conserva bien, para usarla se agita y

se hunden los extremos de la tira de papel, tratando que sean manchas iguales de unos 3 mm. Como el vapor caliente puede decolorarlo, conviene exponerlo unos 5" después de retirar el tubo del baño; el papel en presencia de reductores se decolora (SO_2 — H_2S — CNH), en presencia de oxidantes (NO_2^- , Cl_2) se intensifica el color (conviene dejarlo unos 10" y se aprecia mejor por comparación).

El papel redox además de su valor para orientar y confirmar el resultado del análisis; dado que por lo general su sensibilidad supera a la de los reactivos empleados en esta marcha, puede permitir sacar rápidas conclusiones; por ejemplo: una reacción redox negativa (no se modifica la coloración del papel), excluye todos los aniones volátiles, excepto el $\text{CO}_3^{=}$.

(12) Esta reacción no es específica del ClO^- ; toda mezcla capaz de poner en libertad Cl_2 (como también: Bromo o Yodo); pueden originar un precipitado en esas condiciones.

(13) Puede emplearse un sulfuro de amonio alterado; o disolviendo un poco de azufre en polvo, en sulfuro de amonio.

(14) En presencia de ferro y ferricianuros, que están precipitados como sal de Cd, se deben separar por centrifugación y proseguir la operación con la solución límpida. Sobre el precipitado, conviene hacer una investigación complementaria de aniones; en especial, si la solución precipitó al principio al ajustar la acidez.

(15) Excepto el $\text{CO}_3^{=}$ todos los aniones volátiles pueden interferir; principalmente debe cuidarse la eliminación total del CN^- .

2.^a Operación. Depuración de cationes.

La solución (S_2) proveniente del grupo anterior, se alcaliniza con CO_3K_2 al 20 %; luego se adiciona un exceso de XV a XXX gotas (1).

A esta altura de la marcha puede intercalarse la investigación del NH_4^+ (2).

En cualquier caso, la solución alcalina juntamente con el precipitado, se pasa a un vasito y con cuidado se concentra a un volumen alrededor de 0,5 ml. (3); luego se diluye con 3 ml. de agua, se mezcla bien y se pasa a un tubo; el vaso se puede lavar con unas V gotas de agua que se pasan al mismo tubo; se enfría y luego se centrifuga (4); P. T. (5); a la solución límpida (puede admitirse ligero

enturbiamiento) se adiciona HClO_4 , de a III gotas por vez hasta reacción ácida nítida, agitar bien unos instantes; sin separar el P. cristallino, se agrega NH_3 c. gota por vez, hasta reacción alcalina; luego se enfría bien (preferentemente en agua con hielo) y se agita algún minuto; para facilitar la separación de los percloratos. Se centrifuga: P.T.; la solución límpida (S_3) pasa a 3.^a operación.

Observaciones a la 2.^a Operación.

(1) El exceso de CO_3K_2 se regula, según la importancia del precipitado que puede haber en suspensión; si no hay precipitado se ponen XV gotas en exceso.

(2) La solución con el precipitado en suspensión, se pasa a un tubo y se coloca en el B.A.E. unos 2', se retira y se agita, se suspende una gota de HClO_4 3N en tubo de vidrio (técnica de los volátiles); dejar 1'; retirar el tubo y se pone en otro tubo con 1 ml. de agua. Agitar para lavar el tubo y agregar V gotas de R. de Nessler (Hodgman, pág. 1479). *Precipitado amarillo rojizo* indica la presencia del NH_4^+ .

(3) La concentración se realiza sobre la llama baja de un micro-mechero, sosteniendo el vaso con una pinza y agitando para evitar proyecciones.

(4) Si el precipitado decanta mal (principalmente en presencia de Cr^{+++}); conviene diluir la solución con 1 ml. de agua. calentar en forma suave (B.A.S.) y agitar periódicamente el tubo; luego centrifugar intensamente.

(5) En el caso que el precipitado se haya producido al principio por cambio de reacción del medio, conviene guardarlo para investigaciones complementarias de aniones ($\text{S}^=$, grupo del Cl^- , etc.).

3.^a Operación. Separación del G. del Ca^{++} .

Investigación del $\text{Ox}^=$ y F^- (1)

A la solución S_3 , se agregan V gotas de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ca}$ (2); se coloca en B.A.E. unos 3 minutos. Centrifugar. Verificar P.P. agregando por vez, II de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ca}$. Conviene evitar un exceso. Centrifugar; la solución (S_4) pasa a 4.^a Operación.

Al precipitado se agrega 1,5 ml. de agua y se disuelve con X a XX gotas de HNO_3 ; calentar en B.A.E. alrededor de 1'; adicionar por gotas, agua de Bromo (saturada) hasta color amarillo bien franco

y persistente; agregar III de CaCl_2 M. Enfriar bien (3); luego, adicionar NH_3 c. hasta reacción alcalina; enfriar bien; dejar unos 2'. Si la solución queda límpida indica ausencia de Ox^- y F^- ; de lo contrario acidular con A. acético, agregando un exceso de II gotas; agitar 1'. Solución límpida indica ausencia de Ox^- y F^- . Si persiste el precipitado, centrifugar bien (4); S.T.; al precipitado se agrega: 1 ml. de agua y X gotas de HNO_3 ; colocar en B.A.E. alrededor de 1'. Retirar; en caliente se adiciona MnO_4K 0,05 N por gotas; si para obtener un color rosado persistente se necesitan III o más gotas *indica presencia de Ox^-* ; en el caso de necesitarse más de VI gotas, conviene emplear un MnO_4K 0,2 N para la destrucción total del Ox^- . A la solución rosada se agrega solución de NO_2K M. para descomponer el exceso de MnO_4K (generalmente basta I gota para obtener una solución incolora y límpida); agregar luego III gotas de CaCl_2 ; enfriar bien, alcalinizar con NH_3 c. dejar 2' en reposo; acidular con A. acético agregando II gotas de exceso, dejar 1'; si la solución persiste turbia, indica la presencia de F^- . Centrifugar; tirar la solución; en el precipitado, verificar *la presencia de Floruro*; para lo cual se agrega 1 ml. de agua y II gotas de A. acético. Agitar (debe persistir el enturbiamiento), luego agregar II de HCl ; en otro tubo (que actuará como testigo) se pone: 1 ml. de agua, más II de A. acético y II de HCl ; a cada tubo se agrega I gota de solución de sulfocianuro férrico (5); agitar, si la decoloración es evidente en el tubo problema, queda *confirmada la presencia de F^-* (6).

Observaciones a la 3.^a Operación.

(1) En las condiciones de este grupo, pueden precipitar otros aniones (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_2^-); pero se ha preferido investigarlos como se indica más adelante.

(2) La solución de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ca}$ se puede preparar: a un volumen conveniente de HClO_4 3 M, se adiciona de a poco CO_3Ca hasta saturación; calentar para asegurar la saturación y expulsar el CO_2^- , siendo conveniente que quede un ligero exceso de CO_3Ca . Enfriar y filtrar.

(3) En esta operación y en general en toda la marcha; enfriar bien, corresponde a mantener el tubo en agua fría, preferentemente agua con hielo.

(4) En esta operación y principalmente en presencia de F^- , si la solución tiende a quedar turbia, se puede ayudar a conglomerar ca-

lentando el tubo en forma muy suave y agitando periódicamente. Se recomienda evitar el calentamiento excesivo, siendo preferente centrifugar en una buena centrífuga.

(5) Como el sulfocianuro férrico se altera, se prepara en el momento mezclando: 2 ml. de solución 0,1 N de SCNK (o amonio) y 1 gota de FeCl_3 al 5 %.

Pequeñas diferencias de coloración se consideran reacción negativa. Adicionando más gotas de sulfocianuro férrico en el tubo problema, es posible deducir cantidades relativas de F^- .

4.^a Operación. Separación e investigación del G. del Ba^{++}

($\text{SO}_4^{=}$, $\text{CrO}_4^{=}$) (1)

A la solución (S_4); se agregan II gotas de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$ 3 M. (2); calentar en B.A.E. unos 2', si se forma precipitado, hacer P.P. agregando $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$ y calentando en B.A.E. para facilitar la conglomeración del precipitado. Centrifugar. Decantada la solución límpida se agregan unas V gotas de H_2SO_4 y se coloca en el B.A.E., mientras se analiza el precipitado.

Al precipitado se agrega de 1 a 3 ml. de HCl , se coloca en B.A.E. unos 2'. Si persiste un precipitado blanco, indica la presencia de $\text{SO}_4^{=}$. Si la solución se colorea en amarillo, indica la presencia de $\text{CrO}_4^{=}$ (3). Mientras tanto, en la solución que había quedado en el B.A.E. se verifica la P.P. del Ba^{++} adicionando I gota de solución de H_2SO_4 ; conviene verificar también la reacción de la solución, si no fuera ácida, se acidula con H_2SO_4 . Luego se agita y se enfría bien (4). Finalmente se centrifuga y la solución límpida (S_5) pasa a 5.^a Operación.

Observaciones a la 4.^a Operación.

(1) La separación y análisis de este grupo; se puede conducir en forma simultánea, con la investigación del $\text{Ox}^{=}$ y F^- , precipitados en la operación anterior.

(2) La solución de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$ se puede preparar: si se dispone de un CO_3Ba puro, se seguirá la técnica descrita para el $(\text{ClO}_4)_2\text{Ca}$; de lo contrario, se neutraliza un volumen conveniente de HClO_4 3 M. con hidróxido de bario; como indicador se puede emplear el papel de tornasol. Filtrar, si es necesario.

(3) La presencia de $\text{CrO}_4^{=}$, se puede confirmar: enfriar bien

la solución, adicionar I gota de H_2O_2 , en presencia de $\text{CrO}_4^{=}$ la solución se colorea en azul que luego palidece.

(4) En esta forma se separa además del Ba^{++} , una gran proporción de Ca^{++} evitando que éste origine un falso precipitado con el reactivo del grupo del cloruro.

5.^a Operación. Separación e investigación del G. del Cloruro
(Cl^- , Br^- , SCN^- , I^-).

A la solución anterior (S_5), se adiciona I gota de ClO_4Ag (1); observar color del P. (2), luego otra gota y calentar en B.A.E. (1'). Si no aparece precipitado aparente indica ausencia del grupo; en los casos de vestigios de Cl^- es conveniente hacer una reacción comparativa con mg. 0,2 de Cl^- . Constatada la presencia de aniones del grupo, se adiciona ClO_4Ag por III a V gotas, calentando alternativamente en B.A.E., hasta P.P. (3). Centrifugar. La solución límpida (S_6) pasa a 6.^a Operación; al precipitado, se agrega de 2 a 3 ml. de HNO_3 y se calienta en B.A.E. alrededor de 1'; en caso de disolverse totalmente se considera un falso precipitado y por lo tanto ausente el grupo del Cl^- . Se centrifuga; S.T.; el precipitado se lava con 1 a 3 ml. de agua. Centrifugar, la S.T.; el P. se trata con 1 a 3 ml. de NH_3 c.; calentar en B.A.S. (4). Centrifugar en caliente: la S. pasa a Operación A (Investigación de Cl^- , Br^- , SCN^-); si el P. es abundante se lava nuevamente con 2 ml. de NH_3 c.; se centrifuga y la solución pasa a A; el P. pasa a P_1 .

P_1 — Investigación de Yoduro. — El P. se lava con 1 a 2 ml. de agua. Centrifugar. La solución se une a A; el precipitado, aunque sea muy poco y de color gris (5), se trata con V gotas de agua y V de H_2SO_4 , luego se agrega un exceso de polvo de Zinc; mezclar bien con una varilla tratando de hacer una pasta con el precipitado. Dejar unos 10', agitando a intervalos. (Mientras tanto se analiza la Solución A). Luego la pasta se diluye con 1 ml. de agua. Agitar. Centrifugar; P.T.; a la solución se adicionan X gotas de cloroformo, luego III de HNO_3 y I de NO_2K . Agitar. Si el cloroformo se colorea en violeta, indica: presencia de I^- .

A — Investigación de SCN^- . — A la solución amoniacal A, se agrega: $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ (6), por gotas, hasta P.P. calentar en B.A.S. Centrifugar. P.T.; la solución se pasa a un vaso, lentamente se concentra

a unas XV gotas (evitar la concentración excesiva); luego se diluye con 1 ml. de H_2O y se agregan V gotas de H_2SO_4 ; debe quedar ácida, en caso contrario acidular; hervir suavemente unos 3 segundos. (La ebullición prolongada puede originar pérdidas). Enfriar. Colocando el vaso sobre fondo blanco agregar I gota de solución de Fe^{+++} (7). Una coloración roja neta y persistente indica: *presencia de SCN^-* .

La técnica varía según el resultado: en presencia de SCN^- , se adicionan X gotas de HNO_3 y colocando el vaso en B.A.E. (8); se calienta hasta que desaparece el color rojo; sin quitar del baño, se agregan XX gotas de agua y se calienta agitando periódicamente 2 minutos más. Pasar la solución a tubo, enfriar y seguir a B. En ausencia de SCN^- , adicionar X gotas de HNO_3 y X de agua. Hervir suave unos 5 segundos. Pasar a tubo, enfriar y seguir a B.

B — Investigación de Br^- . — A la solución que viene de A, se agregan X gotas de cloroformo y MnO_4K 0,1 N, por gotas y agitando bien, hasta coloración rojiza persistente de capa acuosa durante 1'; si la capa clorofórmica toma color amarillo indica: *presencia de Br^-* (9); en presencia de Br^- se procede según B_1 ; en ausencia, pasa a Operación C.

B_1 . — En presencia de Br^- , debe procederse a su eliminación; se pasa el contenido del tubo al vaso (no es necesario separar la capa clorofórmica), se adicionan X gotas de HNO_3 y se somete a rápidas ebulliciones, adicionando alternativamente MnO_4K como para mantener la solución de color rojo pálido. Si luego de una rápida ebullición, persiste el color rojizo, se adicionará XX gotas de agua y se hierve suavemente unos 10 segundos para asegurar la eliminación total del Br_2 .

La solución que debe mantener un color rojizo, se pasa a un tubo (si está turbia, se centrifuga y se continuará con la solución límpida), se adiciona X gotas de cloroformo, se agita; si se colorea en amarillo indica que la eliminación del Br_2 no fué total y debe repetirse todo el proceso anterior. Asegurada la eliminación del Br_2 , el tubo pasa a la operación C.

C — Investigación del Cl^- . — Asegurada la eliminación del Br_2 , o en ausencia del mismo; sin separar la capa clorofórmica, se adiciona solución de NO_2K por gotas, hasta obtener una solución incolora y límpida (evitar exceso de NO_2K); luego se agregan II gotas de

ClO_4Ag ; un precipitado blanco indica: *la presencia del Cl^-* ; un simple enturbiamiento, pueden ser vestigios que se aprecian haciendo un ensayo comparativo con mg. 0,1 de Cl^- .

Observaciones a la 5.^a Operación.

(1) El reactivo es en realidad una mezcla de SO_4Ag_2 y ClO_4H , que aumenta la solubilidad del primero. El reactivo se prepara: saturando en caliente HClO_4 N. con SO_4Ag_2 ; dejar enfriar. Se puede usar dejando decantar el exceso de SO_4Ag_2 .

(2) Dado el menor producto de solubilidad, es fácil observar en presencia de I^- , la formación de un precipitado amarillo de AgI ; en el caso del Br^- , no es tan nítido.

(3) Si durante la precipitación aparece un precipitado oscuro, puede indicar la presencia de $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$; aunque la reacción podría ser originada por el azufre de la descomposición de otros compuestos (polisulfuros, sulfosales).

(4) El NH_3 , en especial en caliente, disuelve todos los halogenuros excepto del AgI ; cuando después del primer tratamiento el residuo es grande, conviene hacer otro; aunque en la técnica se indica NH_3 c; a veces conviene emplearlo más diluído pero en mayor cantidad.

(5) Durante el tratamiento con NH_3 c, el AgI cambia de color (blanco-grisáceo).

(6) Se puede emplear cualquier solución de $\text{S}(\text{NH}_4)_2$; pero conviene que no esté alterado (reciente o bien conservado); nosotros empleamos el indicado en los Anales de la Facultad, a que ya hicimos referencia (Bibliografía 2).

(7) Nitrato férrico al 10 %.

(8) Como se indicó en la eliminación de volátiles (pág. 11); para evitar pérdidas de Br^- , en toda esta operación se han regulado los calentamientos.

(9) En el caso que la coloración de la capa clorofórmica fuera dudosa, con una pipeta se retira la capa de cloroformo y se pasa a otro tubo, donde se agregan X gotas de agua y I gota de solución de fuscina muy diluída (1 en 20.000); agitar: si la capa acuosa se decolora y la capa clorofórmica toma color rosado o amarillo, se confirma la presencia de Br^- .

6.^a Operación. Investigación y separación del grupo del ClO_3^-
(BrO_3^- y IO_3^-).

A la solución (S_6) ya separado el grupo del Cl^- ; se agregan III gotas de solución Fe^{++} y se coloca en B.A.E. unos 3'; un precipitado indica la presencia de aniones de este grupo; en este caso, la P.P. se realiza adicionando alternativamente ClO_4Ag (V gotas por vez) y unas III gotas de solución de SO_3^- (1 g. de $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 10 mol. de agua); luego se calienta en B.A.E. unos 2'. Se considera P.P. cuando la solución retirada del baño mantiene fuerte olor a SO_2 y la adición posterior de ClO_4Ag no produce precipitado persistente. En lugar de la solución de SO_3Na_2 , que se altera fácilmente, conviene emplear el producto sólido, que se adiciona en pequeñas cantidades (punta de lápiz).

Finalmente se centrifuga, la solución (S_7) pasa a operación siguiente; el precipitado lavado con HNO_3 se puede analizar en la misma forma que el del grupo del Cl^- ; que en este grupo se ve simplificado, porque puede estar formado por AgCl , AgBr y AgI provenientes de la reducción del ClO_3^- , BrO_3^- y IO_3^- , respectivamente.

7.^a Operación. Investigación de BO_2^- y NO_3^- .

En el caso de presencia de aniones del grupo del ClO_3^- , la solución (S_7) puede tener un exceso de SO_3^- , que perjudica la investigación del BO_2^- , y debe procederse a su eliminación; para lo cual, la solución se pasa a un vaso (verificar la reacción que debe ser netamente ácida); luego se agregan unas X gotas de agua y se hierve suavemente unos 5 segundos; se repone el agua y se repiten las ebulliciones suaves hasta que no se percibe el olor del SO_2 (1); finalmente la solución se pasa a un tubo. Tanto en el caso de ausencia del grupo del ClO_3^- , como en presencia del mismo ya eliminado el exceso de SO_3^- ; la solución (S_7) se enfría parcialmente y se alcaliniza con KOH agregando un exceso de II gotas; luego se enfría bien y se centrifuga; el P.T.; la solución decantada se divide en dos partes que se ponen en sendos vasos; para la investigación de NO_3^- según A, y para la investigación de BO_2^- según B (2).

A — Investigación de NO_3^- . — A la parte de solución que corresponde, se agrega un exceso de XV gotas de KOH ; luego se concentra

lentemente y agitando hasta un volumen alrededor de 1 ml.; se adiciona 2 ml. de agua y se concentra nuevamente a 1 ml. (3); se diluye con 2 ml. de agua y se pasa a tubo; éste, se coloca en B.A.E. unos 5 minutos agitando periódicamente (4). Retirar el tubo del baño, agitarlo. Preparar un tubo (5) con una gota suspendida de R. de Nessler. Introducirla alrededor de 1,5 cm. de la superficie; dejarla unos 15 segundos. Debe dar reacción negativa de NH_3 (6). Luego se agrega 1 gota de ClO_4Ag y un poco de polvo de zinc (7); se mezcla y se coloca en el B.A.E. unos 5 minutos, agitando a intervalos (8). Retirar del baño, agitar, preparar el tubo o ansa con R. de Nessler, introducirla en el tubo problema como se indicó; dejarla unos 10 a 15 segundos. Una mancha rojiza nítida, indica: *presencia de NO_3^-* (el tiempo e intensidad pueden establecer cantidades relativas de NO_3^-). Si la mancha es muy débil o sólo amarilla rojiza, se debe repetir el ensayo después de colocar el tubo unos 3' más en B.A.E. (9).

B — Investigación del BO_2^- . — La parte de solución que corresponde, se concentra casi a sequedad (V gotas); luego se agregan unas XV gotas de HCl c.; mezclar bien; dejar enfriar y en reposo mientras se realiza la investigación del NH_3 , en el ensayo del NO_3^- ; luego, con una varilla se retira una gota de solución decantada, humedeciendo un papel de cúrcuma (10); se deseca con cuidado sobre una tela o colocando el papel sobre un vidrio de reloj calentado con vapor de agua sobre B.A.E.; si se produce una mancha rojiza, que humedecida con 1 gota de NH_3 concentrado, origina una mancha negra o azul oscuro, indica: *presencia de BO_2^-* .

Observaciones a la 7.^a Operación.

(1) Es conveniente reponer el agua después de cada ebullición para evitar posibles pérdidas de BO_2^- .

(2) Para ganar tiempo, ambos ensayos se realizan paralelamente; pero iniciando la investigación de NO_3^- .

(3) En esta forma se consigue eliminar completamente el NH_4^+ .

(4) Durante este tiempo, se inicia la investigación del BO_2^- según B.

(5) Se puede emplear un tubo, como el empleado en la investigación de volátiles; pero si se dispone de un ansa de vidrio, puede ser preferible.

(6) La técnica indicada más arriba asegura la eliminación com-

pleta del NH_4^+ ; en el caso que la reacción del NH_3 fuera positiva, se pasa la solución de un vaso y se concentra como antes, para la eliminación total.

(7) La cantidad (alrededor del tamaño de un grano de trigo), debe establecerla cada operador con criterio experimental.

(8) Durante este período, se termina la investigación del BO_2^- , según B.

(9) Si el color rojizo es nítido en el tiempo de 15 segundos, indica la presencia de pequeñas cantidades de NO_3^- ; si la reacción es débil o dudosa, se considera como posibles indicios que se deben apreciar por ensayos comparativos.

(10) El papel de cúrcuma se prepara; humedeciendo un trozo de papel de filtro con unas gotas de tintura de cúrcuma concentrada; luego se deseca a baja temperatura (sobre una tela caliente, o sobre vidrio de reloj, calentado con vapor de agua en B.A.E.). La tintura de cúrcuma se prepara por maceración de polvo de cúrcuma en alcohol a 96° ; conviene hacerla concentrada y verificarla con soluciones de BO_2^- en HCl c.

VALOR Y ESTUDIO CRITICO DE LA MARCHA

Quienes han estudiado el problema de la investigación de aniones, conocen las dificultades para ordenar una marcha sistemática.

La marcha propuesta, dentro de su sencillez y agilidad, puede considerarse una marcha de aniones bastante completa y que puede llenar la finalidad de una marcha general de orientación para los aniones más corrientes.

La marcha fué estudiada haciendo gran número y variados problemas sobre la base de mg. 0,75 de un anión en presencia de 10 mg. de otros aniones; igualmente en presencia de cationes, pero en este caso la verificación se realizó sobre parejas de cationes de un mismo grupo en cantidad de 15 mg. (7,5 de cada uno). Dadas las dificultades en la separación y caracterización del oxálico (Ox^-) y F^- , el límite de investigación se llevó a 1 mg. Como en cada ensayo, se operaba sobre un elemento en exceso de 10 a 15 mg., en presencia de 3 ó 4 aniones de distintos grupos en cantidad límite mg. 0,75; teniendo en cuenta que la cantidad de aniones y cationes se compensa, puede es-

timarse que la cantidad total de constituyentes es de unos 30 mgs.; por lo tanto, esta marcha permitirá en general, la investigación de aniones que están en proporción alrededor del 2,5 %. Este valor es relativo y puede variar según la sensibilidad de las reacciones y la complejidad de los problemas; en problemas sencillos, la investigación de casi todos los aniones (exceptuando: $\text{CO}_3^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ y grupo del Ca^{++}), puede ser muy inferior a mg. 0,50; pero en casos complejos puede ser superior a 0,75; el caso más excepcional es el F^- , que en mezclas [con $\text{SO}_4^{=}$ (20 mg.) y Mg (5 mg.)], sólo es posible identificarlo cuando está en cantidades superiores a 2 mg.

Una seria objeción a esta marcha de aniones, al igual que todas las marchas que se inician desplazando por un ácido los productos volátiles (grupo de los aniones volátiles), es que el cambio de reacción, puede provocar la modificación de la misma, cuando hay una mezcla de constituyentes que siendo relativamente estables en medio alcalino o neutro, reaccionan entre ellos originando compuestos distintos; es decir, el caso de mezclas incompatibles en medio ácido.

En la oportunidad de publicar ⁽¹⁾ el estudio del grupo de los aniones volátiles en una "Marcha simultánea de aniones y cationes" se discutió el problema y se llegó a precisar que esa objeción era bastante limitada; en esta ocasión nos limitaremos a dar un resumen:

- 1.º Los problemas de mezclas incompatibles, por su falta de estabilidad, son muy raros en la práctica corriente.
- 2.º Muchas mezclas, aun en medio alcalino, son de poca estabilidad; de modo que llegarán muy alteradas a manos del químico; en este caso están las mezclas a base de ClO^- , NO_2^- , $\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$, MnO_4^- .
- 3.º Los problemas a base de ClO^- , ClO_3^- , NO_2^- , $\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ y MnO_4^- ; debido a que no tienen buenos reactivos de separación, son difíciles de resolver aún para marchas que hacen separaciones en medio alcalino.
- 4.º Como la marcha estudiada prevé la investigación previa del $\text{S}^{=}$, ferro y ferricianuro, quedan atenuadas sus posibles incompatibilidades.
- 5.º Si un analista procede con las debidas precauciones y observa con cuidado los cambios de coloraciones y precipitaciones que

se producen en el momento del cambio de la reacción del medio, le será posible descubrir la presencia de aniones que intervienen en la reacción, así: el MnO_4^- se decolora (Mn^{++}) o precipita (MnO_2); el $\text{CrO}_4^{=}$ vira del amarillo o naranja al azul o celeste (Cr^{+++}); el NO_2^- por la acción de los reductores origina NO que reaccionará igual sobre el papel reactivo de nitrito; el I_2 y Br_2 puestos en libertad por un oxidante colorean la solución de amarillo, pudiendo ser extraídos por el tetracloruro de carbono.

- 6.º Es muy raro que los constituyentes estén en cantidades estequiométricas, de modo que será posible encontrar el constituyente en exceso.
- 7.º Hay casos en que la reacción de descomposición que origina el producto volátil es más rápida que la reacción con la sustancia incompatible; así es posible descubrir el NO_2^- en mezclas relativamente difíciles (CN^- , $\text{S}^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$).
- 8.º El SCN^- puede quedar en evidencia por el HCN que se origina al ser oxidado; además, puede aparecer en la reacción al toque, con la solución Fe^{+++} .

Aunque el problema queda bastante limitado, existen algunas lagunas importantes que obligarán a realizar investigaciones complementarias, como son:

$\text{CO}_3^{=}$	en presencia de	$\text{SO}_3^{=}$	y	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$
$\text{SO}_3^{=}$	"	"	"	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$
NO_3^-	"	"	"	NO_2^-
$\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	"	"	"	$\text{S}^{=}$

En el caso de presencia de $\text{CrO}_4^{=}$, fácil de ponerse en evidencia por el cambio de color, obliga a realizar su separación previa para poder investigar: $\text{SO}_3^{=}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$, NO_2^- , SCN^- , $\text{Ox}^{=}$.

Referente a la investigación de $\text{PO}_4^{=}$, $\text{AsO}_4^{=}$, AsO_2^- , acetato y silicato, se ha estimado incluirlos entre los ensayos a intercalar en la marcha de cationes, así: el AsO_2^- será revelado como As^{+++} en el grupo del H_2S ; el $\text{AsO}_4^{=}$, una vez separado el grupo del H_2S será reducido a As^{+++} y precipitado como sulfuro; el $\text{PO}_4^{=}$ ya eliminado los anteriores es fácil identificarlo sobre una fracción mínima con el reactivo nitro-molibdico. El acetato y silicato, pueden ser incluídos

en una marcha de cationes luego de separado el grupo de H_2S ; por destilación se puede separar el ácido acético según se indicó en el trabajo citado ⁽²⁾; en cuanto al silicato puede investigarse en el residuo de la evaporación nítrica o clorhídrica de la solución antes de pasar al grupo del sulfuro de amonio.

PREPARACION DE LA MUESTRA PARA LA REALIZACION DE LA MARCHA

Como se ha dicho, la marcha fué estudiada sobre la base de una solución acuosa, conteniendo unos 30 mg. de constituyentes en un volumen de 3 ml.; frente a los distintos problemas es necesario ajustarla en lo posible a esas condiciones. Es difícil precisar normas generales; si la cantidad de muestra es abundante resulta sencillo realizar una serie de ensayos previos que pueden conducir a precisar el tratamiento conveniente de la muestra para adaptarse a las condiciones de la marcha. Cuando la muestra es muy limitada el ajuste será más relativo, obligando a coordinar los ensayos previos con la realización de la marcha; más abajo se recomiendan normas que ayuden a cumplir esa finalidad.

Soluciones acuosas. — Si se conoce, por un ensayo previo, la concentración aproximada de la solución, el ajuste se hará: por dilución (caso de soluciones más concentradas), o por concentración (caso de soluciones diluídas) en B.A.E. y tratando de mantener la reacción alcalina, durante la evaporación.

Si se desea utilizar para la marcha, la misma muestra que se emplea para determinar la concentración; en un vasito previamente tarado, se pone un volumen de la solución (según la cantidad y aspecto de la muestra que se dispone) y se evapora justamente a sequedad en B.A.E., pero es fundamental mantener alcalina la solución durante la evaporación. Pesado el residuo se trata de disolver o poner en suspensión en agua, asegurando una toma de unos 30 mg. en 3 ml. de agua; luego se inicia la marcha de acuerdo a la 1.^a Operación.

Muestra sólida. — Si por ensayos previos se determinó la solubilidad de la muestra en los solventes corrientes (en esta marcha, dar preferencia al $HClO_4$ como solvente ácido), la adaptación resulta sencilla; pero si la muestra es limitada y conviene utilizarla directamente

en la marcha será necesario coordinar los ensayos de solubilidad con los de la marcha (en especial, 1.^a y 2.^a Operaciones); las normas siguientes se dan como tentativa para lograr dicha coordinación.

Una muestra de unos 30 mg. se trata en un tubo de centrífuga con unos 3 ml. de agua (primero en frío luego B.A.E.), si la solubilidad es aparente puede repetirse el tratamiento con agua sola. La solución acuosa será sometida a 1.^a Operación.

Si queda un residuo se tratará por 2 ml. de agua y 2 ó 3 ml. de CO_3K_2 , en un vaso; luego se concentra ($\sim 0,5$ ml.); se diluye con 3 ml. de agua; si se estima que el producto es poco atacable, conviene concentrar nuevamente y retomar por agua; centrifugar, el residuo se guarda y la solución se trata de acuerdo a 2.^a Operación, pero luego de acidulada, se calienta y se hace un ensayo con papel redox, si hay aniones volátiles se trata de identificarlos y luego son eliminados; por lo demás se continúa en la forma corriente y la solución amoniacal, se une a la solución amoniacal de los tratamientos anteriores (acuoso y ácido) para continuar la marcha.

El residuo anterior, será sometido a la investigación de aniones de sustancias inatacables; según Noyes Swift ⁽¹²⁾ pág. 375.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Saredo J. F. y otros. — An. Fac. de Quím. y Farm. (Uruguay), vol. 3, año 1954, pág. 135.
- 2) Saredo J. F. y otros. — An. Fac. de Quím. de Farm. (Uruguay), vol. 4, año 1955, pág. 73.
- 3) Konnink L. L. — *Traité de Chimie Analytique Minerale*. 1918.
- 4) Fresenius. — *Analyse Chimique Qualitative*. 1922. Masson. París.
- 5) Treadwell. — *Análisis Cualitativo*. Marín. Barcelona.
- 6) Treadwell-Hall. — *Analytical Chemistry*. 1937. J. Wiley. New York.
- 7) Curtman. — *Análisis Químico Cualitativo*. 1935. Marín. Barcelona.
- 8) Engelder. — *Elementary Qualitative Analysis*. 1927. J. Wiley. New York.
- 9) Evans, Garrett, Quill. — *Semi-micro Qualitative Analysis*. 1942. Ginn. Boston.
- 10) Dobbins J. — *Semi-micro Qualitative Analysis*. 1943. J. Wiley. New York.
- 11) Barber-Taylor — *Semi-micro Qualitative Analysis*. 1942. Harper. New York.
- 12) Noyes-Swift. — *Qualitative Chemical Analysis*. 1942. Mac Millan. New York.
- 13) Flosdorf-Henry. — *Journal of Chemical Education*. 1936, vol. 14, N.º 6, pág. 274.
- 14) Engelder, Dunkelberger, Schiller. — *Semi-micro Qualitative Analysis*. 1940. J. Wiley. New York.
- 15) Mallen-Bevillard. — *Analytica Chimica Acta*. 1953, vol. 8, pág. 493.
- 16) De Leo-Bellino. — *Ann. Chim. (Roma)*. 44, 859-74 (1954).