

N. Amonini e I. Michaelis de Sáenz.

Estas observaciones fueron hechas durante la realización de las experiencias descritas en I.

La formación del HgI₂ amarillo al sublimar o precipitar en el campo de estabilidad de la modificación roja, puede explicarse porque los cristales, para cuya formación a partir de la fase dispersa existe una barrera de energía menor (en nuestro caso la modificación amarilla), presentarán una mayor "facilidad de cristalización". Goldsmith (1953) aplica este criterio a las transformaciones del tipo orden-desorden relacionando la facilidad de cristalización con la simplicidad del cristal (Simplexity principle). Consideramos correcto aplicar el mismo criterio en casos en que la dificultad de cristalización de la modificación estable, se debe a que los lugares en la red de esta se ocupan con mayor dificultad que los de la modificación metaestable, debido a la distribución espacial de los grupos o cargas. Por crecimiento rápido gozará de preferencia la distribución en los lugares de "acceso más fácil". Estudios realizados por Gernez (1909) y Berthelot (1894) se concluye que el HgI₂ siempre condensa del vapor en la modificación amarilla y que si aparecen eventualmente cristales rojos en el sublimado (experiencia de Berthelot) esto se debe al arrastre del sólido (rojo) puesto a sublimar. Gernez sólo recoge cristales amarillos sobre una superficie refrigerada habiendo hecho pasar los vapores del HgI₂ por una tela de Pt en un sistema de tubos concéntricos, para evitar el arrastre del sólido. En base a estos trabajos y otros relacionados, se cita el HgI₂ como ejemplo clásico de la regla de Ostwald (por ej. Hückel (1951)). Hemos observado que *sólo por condensación rápida a partir de la fase de vapor se obtienen cristales amarillos resultando, por formación lenta, cristales rojos. Explicamos este resultado en base a la mayor "facilidad de cristalización" de la fase amarilla* (ver arriba).

Experiencia: Sobre una superficie de aproximadamente 1cm² se distribuyó HgI₂ rojo, cubriendo este con una capa de 2-3 mm de espesor de óxido de aluminio muy fino (esmeril óptico), para evitar

arrastre mecánico. Se calentó la muestra a 100-115°C, recogiendo el sublimado en una lámina metálica o de vidrio situado horizontalmente a 1/2 cm de la muestra. Esta lámina está aproximadamente a 50° (condición similar a la de la experiencia de Berthelot). Después de algún tiempo *se encuentran cristales amarillos directamente encima de la muestra y a 2 cm. de esta sólo se encuentran cristales rojos muy pequeños.* A distancias intermedias el número de cristales amarillos disminuye rápidamente al aumentar su distancia de la muestra. No es admisible la suposición de que sólo no haya habido arrastre a 1/2 cm. de distancia vertical encima de la muestra roja y que todos los cristales a 2 cm. de distancia horizontal a la misma altura, hayan sido depositados por arrastre. Por arrastre sería de esperar la distribución inversa. Estos resultados se confirmaron por experiencias a otras temperaturas bajas, a 90° o temp. menores los cristales son extremadamente pequeños. A temperaturas próximas al punto de sublimación (170°) donde ésta se realiza en forma muy rápida se depositan sólo cristales amarillos.

Se confirmaron estos resultados *haciendo sublimaciones por encima del punto de transición a partir de la muestra amarilla*, a temperaturas próximas al punto de sublimación. En las condiciones descritas arriba se recogen sólo cristales amarillos relativamente grandes. Sin embargo sobre una superficie mayor (aprox. 15 cm²) colocada a aprox. 5 cm. de distancia de la muestra y calentada a 50-60°C se recogen *en partes alejadas de la muestra sólo pequeños cristales rojos.* Con un aumento de (1000 x) se distinguen las pirámides truncadas de la modificación tetragonal roja. *En esta forma se demostró terminantemente que la formación de cristales rojos (estables) requiere una velocidad de cristalización baja y no depende del arrastre de la muestra sublimada.*

Recogiendo el sublimado en superficies frías (experiencia de Gernez) se recogen cristales amarillos, tanto en las sublimaciones por encima o por debajo del punto de transición.

Bibliografía:

- Berthelot, (1894); Ann. de Chim. et de Phys. 7^o Serie T. III, pg. 431-2;
Coppock, J. B. M. (1934); Nature 133 570;
Eade, D. G. and Hartshorne, N. H. (1938); J. Am. Chem. Soc. pg. 1636-46;
Gernez, D. (1909); Ann. de Chim. et de Phys. 8^o Serie T XVII pg. 290-5;

Goldsmith, J. (1953); J. Geol, **61** 439-51;
Hückel, W. (1951); Structural Chemistry of Inorganic Compounds. Elsevier
Publishing Co. Amsterdam. T. II, pg. 649.
Recibido: 18.X.1963

SECCION E) QUIMICA ANALITICA

Sección E-b) Análisis Cromatográfico.

67 N° 197 - *Investigación de dicromato en presencia de cromato.
Ensayo sobre papel.*

J. D: Lema

Se revisó la literatura sobre ensayos de dicromato en presencia de cromato y se propone una técnica que permite investigar estos iones en base a la adsorción selectiva del primero por algunos papeles de filtro (Whatman N° 1, Whatman N° 40 y S. S. N° 589²) y reconocimiento con la difenilcarbácida, previo lavado y secado del papel.

Nosotros hemos constatado la diferente capacidad de retención de algunos papeles de filtro frente a los iones cromato y dicromato, lo que nos permite proponer una forma sencilla y segura para reconocer la presencia de dicromato en soluciones con ion cromato. Cuando una solución conteniendo ion dicromato se deposita sobre una tirilla de papel de filtro Whatman N° 1 y se deja durante 2-3 minutos para su secado espontáneo, se puede lavar repetidas veces con una solución amoniacaal de cloruro de amonio, sin que se consiga eliminar totalmente del papel el ion dicromato; siendo entonces posible su reconocimiento por la difenilcarbácida. El ion cromato se comporta de una manera distinta; el papel de filtro no lo retiene y mediante lavados se consigue eliminarlo totalmente como para que no interfiera en el ensayo. Los ensayos han sido realizados sobre papel Whatman N° 1 aunque también fueron probados con resultado aceptable Whatman N° 40 y S. S. N° 589². En cambio no se puede usar Whatman N° 120 especial para ensayos a la gota y no se aconseja Whatman N° 42 ni S. S. N° 589³, pues la capacidad de retención para el ion cromato no