

75/15
Tomo XLII

N.ºs 1 y 2

1939

ANALES
DE LA
ASOCIACIÓN DE QUÍMICA Y FARMACIA
DEL
URUGUAY
(REVISTA)



Dirección y Administración:

CALLE EJIDO, 1589

MONTEVIDEO (Uruguay)

Imprenta Artística de Dornaleche Hnos.

Calle Cerro Largo, 783

1940

Elección de una marcha sistemática para los metales alcalinos - térreos

Por el Dr. JUAN F. SAREDO

QUÍMICO FARMACÉUTICO

Introducción

Viendo en textos y revistas las diversidades de técnicas que existen para la investigación de los metales alcalino-térreos, me propuse hacer un estudio y los ensayos correspondientes para elaborar una técnica suficientemente rápida pero al mismo tiempo precisa y sensible que permitiera caracterizar uno de los componentes en presencia de grandes cantidades de los otros dentro de un grupo que Koninck considera una de las triadas más perfectas de la química analítica; con la base de marchas conocidas me fué posible, con ligeras modificaciones sin mayor importancia, y más bien para dar agilidad a la técnica, elaborar una marcha única que permite investigar y caracterizar dos miligramos de uno de los elementos en presencia de doscientos miligramos de cualquiera de los otros dos, utilizando reacciones simples para su adaptación pedagógica.

Bibliografía

Consulté las obras más corrientes: (1) Koninck, T. Chim. An. Min., Ed. Franc. 1911. T. 2.º, páginas 234/42. (2) Treadwell, T. de Quim. An., Ed. Esp. 1936. T. 1.º, pág. 520. (3) Viliers. Tab. An. Qual. 1924. Pág. 131. (4) Curtman, Anal. Quim. Cualt., Ed. 1935. Pág. 358. (5) Denigés, P. de Chim. An. 190, Pág. 264. (6) Carnot, T. d'An. de Sub. Min. 1898. Pág. 273. (7) R. Fresenius, T. An. Chim. Cualt. Ed., Franc. 1891. Págs. 122 y 387. (8) R. Fresenius, 16.º Ed. Franc. 1905. Pág. 157. (9) Ed. 1922. Pág. 147. De los trabajos originales citados por Koninck lamento no haber contado con la revista Zft. Anal. Chem. donde R. Fresenius publicó sus trabajos en 1891 y 1893. Afortunadamente de este autor pude consultar tres ediciones distintas de su obra.

Los otros trabajos que pude consultar son:

- (10) — Baubigny. Bull. Soc. Ch. de France 1895 (T. 13).
pág. 326.
- (11) — Caron y Raquet. Bull. Soc. Ch. de France 1906
(T. 35) pág. 1061.
- (12) — Baubigny. Bull. Soc. Ch. de France 1907 (T. 1.º)
pág. 55.
- (13) — Dumesnil. An. Ch. Phys. 1920 (T. 20) pág. 125.
- (14) — Robin. C. R. 1903 (T. 137) pág. 258.

Con respecto a publicaciones recientes tenemos: Publicado en Ann. de Chim. Anal. un trabajo original de (15). D. Raquet. 1926. pág. 3. y otro (16) M. Boettger. 1926. pág. 280.

En Anal. Ed. de Ind. and Eng. Chem. se destacan: (17) E. Galey. 1934. (Vol. 6) 445. Y en especial un trabajo muy reciente de (18) Ch. Greene. 1936 (Vol. 5) pág. 347.

He revisado igualmente el Chem. Abs. desde 1918 a 1936 inclusive. La bibliografía más abundante es sobre reacciones microquímicas, siendo evidente esa tendencia cada vez más avasalladora de la química analítica; entre los trabajos relacionados con el tema citaré: (pondré sólo las indicaciones de años, página y orden): 1918-2293³ — 1919-405⁵ — 1920-3381⁷, muy interesante es un trabajo de I. M. Kolthoff publicado en Utrech Pharm. A juzgar por el resumen es muy semejante al de Caron y Raquet. 1921-3045⁹, interesante como medio de separación y dosificación, al decir del autor comparable al método clásico de Fresenius — 1925-1837 — 1927-3030¹ — 1928-2900¹ — 1931-3265⁵, lo destaco por indicar una técnica sensible de investigación del calcio en presencia del magnesio. — 1935-3935¹ (20). Para disolver los nitratos secos de calcio y magnesio se aconseja el empleo de ácido acético glacial.

Selección de técnica y parte experimental

La reacción con la solución saturada de sulfato de calcio ha merecido críticas severas. Ya R. Fresenius (7) pág. 387, dice que no sirve para investigar indicios de estroncio. Raquet (15) y Boettger (16) afirman que la caracterización del estroncio por esa reacción en presencia del calcio es mala.

Basta realizar una prueba sencilla con 20 mgrs. y 2 mgrs. de estroncio y por otra parte 2 mgrs. de estroncio solo (como testigo) en un volumen de 2 c.c. Si se agrega

4 c.c. de solución saturada de sulfato de calcio y se calienta a ebullición se observa: la primera permanece limpia, es una reacción negativa y la segunda se enturbia netamente. Esa experiencia prueba que a la reacción no se le debe dar carácter eliminatorio, pues la investigación de indicios de estroncio en esas condiciones por otro método es relativamente sencilla. Hice ensayos de separaciones por disolución de los cloruros en alcohol, pero la separación del cloruro de bario en presencia de cantidades apreciables de calcio no es posible porque el arrastre es evidente. R. Fresenius (7), que utilizó en un principio esa separación, termina la precipitación por adición de ácido hidrofúosilícico. Además en la ed. 1922 (9) pág. 147, se considera que las técnicas del sulfato de calcio, la separación por solubilidad de los cloruros en alcohol y la separación del estroncio por precipitación al estado de sulfato de estroncio con sulfato de amonio son malas.

Algunos ensayos que hice utilizando la técnica de Caron y Raquet (11) que es la adoptada por Denigés (5) y que está basada al igual que la técnica de Kolthoff (19) en la precipitación del bario con cromato, luego el estroncio en medio alcalino con alcohol y por último se investiga el calcio con ferrocianuro de potasio. Cuando la cantidad de calcio es grande se producen confusiones; basta analizar las solubilidades del cromato de estroncio y de calcio en las mezclas hidroalcohólicas (2) pág. 97, para comprender que la técnica aplicada sin una limitación de la concentración del calcio, puede ser peligrosa.

Quedan las técnicas basadas en la extracción del nitrato de calcio por un disolvente adecuado. Fresenius la ha estudiado detenidamente. Koninck habla de la superioridad de la técnica del alcohol absoluto. Carnot y Treadwell la han adoptado en su marcha sistemática cualitativa. Las técnicas fundamentales son: Extracción por alcohol absoluto, — por una mezcla en partes iguales de alcohol absoluto y éter. El ácido nítrico concentrado propuesto en 1897 por Rawson y recientemente estudiadas por Greene (18). Además se ha aconsejado el empleo del alcohol amílico (1) y del ácido acético glacial (20).

Descarté desde un principio la técnica original de Fresenius (8 y 9) que emplea la mezcla alcohol-éter, pues entiendo que como hay que hacer varios lavados y hasta evaporaciones con éter desde el punto de vista pedagógico) me pareció prudente evitar el empleo de una sus-

tancia tan inflamable; por otra parte Treadwell utiliza sólo alcohol absoluto que es recomendado por Koninck.

El estudio comparativo lo hice de acuerdo a tres técnicas: la del alcohol absoluto solo, la del ácido nítrico concentrado y otra que ensayé con buenos resultados y que consiste en humedecer el residuo de nitrato seco con ácido nítrico concentrado y luego agregar rápidamente un exceso de alcohol absoluto.

Considerando que la parte más difícil era la investigación de indicios de estroncio en presencia de grandes cantidades de calcio, tomé como base de mis experiencias la investigación de 2 mgrs. de estroncio en presencia de 200 mgrs. de calcio. Estando bien desecados los nitratos fueron tratados por: 1.º 10 c. c. de ácido nítrico (d. 1,40). y 3.º humedecidos por 20 gotas de ácido nítrico y luego 9 c. c. de alcohol absoluto (adicionado y mezclado rápidamente). Se agitan por varios minutos para facilitar la disolución del nitrato de calcio; luego se pasaban a un tubo de ensayo. Las soluciones obtenidas con los dos últimos ensayos son turbias (más la de ácido nítrico).

La de alcohol absoluto estaba límpida, permaneciendo así por un tiempo más o menos largo para luego enturbiarse progresivamente; esta técnica fué eliminada por ser demasiado lenta.

Cuando traté de hacer filtración y lavado (aun con ayuda del vacío) comprendí por qué Caron y Raquet (11) consideraban como principal defecto de la técnica ser demasiado larga. Este escollo lo salvé fácilmente recurriendo a la centrifugación y entonces obtuve rápidamente los residuos perfectamente depositados y fáciles de decantar y lavar; para lo cual, para el primero lo hacía, (en este caso el 1.º era el del ácido nítrico) con 3 c.c. de ácido nítrico concentrado y el de la técnica mixta con 3 c.c. de alcohol absoluto (adicionado de 6 gotas de ácido nítrico). La investigación se hacía en la forma que más adelante detallaré; el resultado fué positivo neto en las dos experiencias. La técnica del ácido nítrico que parecía más sensible, da reacciones menos intensas; la eliminé en mis ensayos definitivos porque es peligroso centrifugar ácido nítrico concentrado.

Con la técnica del ácido nítrico-alcohol absoluto hice investigaciones en las mismas condiciones, pero con solo 1 mgrs. y medio de estroncio obteniendo reacciones positivas.

Para la caracterización del estroncio estudié por su sensibilidad y adaptabilidad la reacción de precipitación del cromato en medio alcalino con un exceso de alcohol. La reacción debe considerarse como siguiendo la marcha analítica; medio ligeramente acético y con exceso de cromato, se alcaliniza y se observa si la solución permanece límpida (a veces la precipitación del bario no es cuantitativa en medio acético como lo hace resaltar D. Raquet) entonces se filtraría para obtener una solución límpida, agregando luego el alcohol. Como solución de cromato empleo el cromato de amonio que tiene la ventaja de que sus componentes son indiferentes a la reacción de la llama como no pasa con el potasio y el sodio (Caron y Raquet dicen que Fresenius le dió preferencia porque es más fácil de eliminar por lavados, que el cromato de potasio). Preparé una solución de cromato de amonio al 4,4 % (valor en bario: 4 ctgr.). Esa será la solución de cromato a que me referiré en adelante. Las condiciones generales de la experiencia son: en un volumen de 5 c.c. el estroncio al estado de cloruro y en medio ligeramente acético (1 gota de ácido acético al 20 %) luego se agrega el cromato se alcaliniza con 1 gota de amoníaco al 20 % (verificar que la reacción sea netamente alcalina al papel de tornasol). Se deja en reposo un par de minutos observando que la solución quede límpida, luego se agrega 6 c.c. de alcohol a 96° que deja caer lentamente formando una capa superpuesta y agitando después de unos 10 segundos de contacto; en esta forma se facilita la formación de un precipitado. La reacción se considera positiva si se observa un enturbiamiento dentro del minuto siguiente a la agitación. Con la base de 0,5 mgrs. de estroncio y utilizando de 5 a 10 gotas de cromato la reacción es positiva; si sólo se emplea una gota la reacción es negativa, si se agrega demasiado (20 gotas) es muy débil o dudosa. La reacción pierde sensibilidad pudiendo ser negativa si se rebaja la proporción de alcohol.

El calcio debe de influir en la reacción, pues su cromato es relativamente insoluble en las mezclas hidroalcohólicas. Ensayé con 5-10-20-40 mgrs. de calcio en las condiciones detalladas más arriba, trabajando en este caso con 10 gotas de solución de cromato. Observando los tubos hasta los 5 primeros minutos están prácticamente límpidos exceptuando el que contiene 40 mgrs. que deja entrever una tenue opalescencia; con el tiempo todos se ponen opa-

lecentes, de ahí, que haya fijado un tiempo cierto de observación.

Si se exagera las condiciones de experiencia es posible obtener enturbiamientos inmediatos como sucede operando con 20 mgrs. de calcio, 20 gotas de cromato y 8 c.c. de alcohol a 96°. Para ver la influencia del calcio en la investigación del estroncio, hice una serie de experiencias con medio mgrs. de estroncio en presencia de 5-10- y 20 mgrs. de calcio, utilizando 10 gotas de cromato y 6 c.c. de alcohol; las reacciones fueron todas positivas, llamándome la atención que la presencia del calcio produce reacciones más intensas, de modo que sensibiliza la reacción.

Aunque el cromato de potasio es menos usado, hice igualmente ensayos con este reactivo. Preparé una solución de cromato potasio al 5,6 % (valor en bario: 4 ctgrs..) y repetí las mismas experiencias que con el cromato de amonio o sea con 5-10-20-40 mgrs. de calcio; en todos los casos se obtiene enturbiamientos apreciables e inmediatamente después de agitar. — Desconfié de la pureza del cromato e hice nuevas soluciones con otras dos muestras distintas y el resultado fué idéntico; repetí las experiencias haciendo hervir perviamente la solución de cromato con ácido clorhídrico para descomponer los carbonatos que pudiera contener) los resultados fueron invariables. Si se hace una experiencia con 50 mgrs. de calcio y con sólo 4 gotas de cromato, la solución queda límpida. La complejidad del fenómeno al menos prácticamente se puede salvar utilizando cromato de amonio.

Caron y Raquet (11) que utilizan la reacción sin separación del calcio, tienen que operar en medios alcohólicos más bajos, pero entonces resulta que la reacción pierde sensibilidad. Si se hacen 2 reacciones en las condiciones indicadas, una con 1 mgrs de estroncio y la otra con 2 mgrs. de estroncio y 20 mgrs. de calcio, agregando, como lo aconseja Caron y Raquet, 1 volumen igual de alcohol a 65° las reacciones son negativas (es decir, que los tubos quedan límpidos).

Pasaremos a otro aspecto del problema, la investigación del estroncio en presencia de grandes cantidades de bario. Habiendo observado en experiencias preliminares que si se evaporan soluciones clorhídricas de bario con indicios de estroncio y se hace un ensayo a la llama cuando queda por evaporar unas gotas de solución, tocando el alambre de platino la parte líquida decantada, era posible

ver netamente la llama del estroncio apenas desaparece la coloración del bario. Además, fundándome en el hecho conocido de la insolubilidad del cloruro de bario en ácido clorhídrico concentrado, ensayé la eliminación de la mayor cantidad de bario por disolución del residuo anterior en 2 c.c. de agua y adición posterior de 2 c.c. de ácido clorhídrico concentrado (d. 1.19) se agita y se centrifuga; en la solución decantada sólo quedan unos 7 a 10 mgrs. de bario; fijado aproximadamente la cantidad de bario máxima que puede haber en un ensayo, se evita agregar cantidades grandes de solución de cromato, pues a más de diluirse la solución se puede agregar involuntariamente un exceso de cromato que luego perjudique la investigación del estroncio.

Investigación del Bario. — La investigación en presencia de grandes cantidades de calcio por la técnica indicada para el estroncio es aquí más fácil, pues 1 mgrs. de bario, en presencia de 200 mgrs. de calcio, dan una solución alcohólica netamente turbia. La caracterización posterior en el residuo no ofrece dificultades, pues la reacción del cromato de bario es una de las reacciones más sensibles de la química analítica.

Lo que más me interesó era estudiar la influencia del estroncio; primeramente ensayé la reacción con soluciones relativamente concentradas de cloruro de estroncio e hice experiencias hasta con 250 mgrs. de estroncio en un volumen de 5 c.c.; el peligro de precipitación está cuando se opera en caliente y en medio neutro, pero si se tiene la precaución de operar en frío y en medio ligeramente acético no se observa enturbiamiento alguno, aun adicionando 10 gotas de solución de cromato. La investigación de indicios de bario en presencia de 200 mgrs. de estroncio se debe considerar fácil pues con 1½ mgrs. de bario siempre en medio ligeramente acético y en un volumen total de 5 c.c., producen por adición de un ligero exceso de cromato de amonio un enturbiamiento neto (al agregar las dos primeras gotas de cromato la reacción puede ser dudosa pero basta agregar de 6 a 8 gotas más para que la reacción sea nítida). Para terminar la caracterización se puede separar el cromato por centrifugación lavarlo con 2 c.c. de agua y 5 gotas de solución de cromato. El nuevo residuo disuelto en ácido clorhídrico al tercio se ensaya a la llama.

Investigación del calcio en presencia de grandes can-

tidades de bario y estroncio. — La investigación de 2 mgrs. de calcio en presencia de 200 mgrs. de estroncio y de bario es fácil por la técnica de extracción ya indicada. El alcohol separado por centrifugación se filtra por un papel humedecido de alcohol absoluto. Se toman 2 c. c. (aproximadamente un cuarto de total) y se agrega una gota de ácido sulfúrico al quinto, un enturbiamiento intenso prueba la presencia del calcio; si sólo se observa una débil opalescencia puede ser debida a vestigios de estroncio. Esta técnica preliminar aconsejada por Fresenius resulta en este caso, a pesar del medio nítrico, debido a la alta concentración alcohólica en tanto que la técnica de Carnot, que diluye el alcohol al medio de su volumen con agua, los resultados son negativos hasta con 4 mgrs. de calcio. Si se quiere dar más valor a esta sencilla reacción, aconsejo hacer comparativamente el ensayo con una solución alcohólica y saturada de nitratos de estroncio y bario obtenida en las mismas condiciones de las experiencias de investigación corriente. La verificación de la presencia del calcio se hace en la forma que detallaré más adelante.

Marcha sistemática adoptada

En forma sintética consiste: los carbonatos se disuelven en ácido nítrico; el residuo bien desecado se humedece con ácido nítrico concentrado y se agrega el alcohol absoluto en exceso (mezclando rápidamente). Se centrifuga. En la solución se investiga el calcio. El residuo se evapora con exceso de ácido clorhídrico haciendo al final un ensayo de coloración a la llama. Si hay mucho bario se elimina por insolubilidad en ácido clorhídrico. Las soluciones finales se evaporan a sequedad y se calcinan. Se disuelve en agua. El bario se investiga con la solución de cromato en medio ligeramente acético. Se filtra y en medio se agrega alcohol para investigar el estroncio.

Antes de dar la técnica detallada voy a hacer unas advertencias preliminares. La marcha se puede efectuar aún en los casos más complicados en un tiempo de unas dos horas a dos horas y media (tiempo de una clase práctica). Para facilitar el trabajo he tratado de evitar toda dilución inútil de la muestra y he adoptado la centrifugación para separar los residuos y precipitados (en mis experiencias utilicé una sencilla centrífuga de mano de esas que se emplean en análisis biológicos para sedimento urinario);

para efectuar las evaporaciones utilizo un baño de arena con una capa de tres a cuatro centímetros y calentando sobre mechero corriente.

Técnica detallada (1). — Si consideramos los carbonatos ya lavados en el fondo de un tubo de centrifugación se disuelven con un poco de agua y se agrega ácido nítrico hasta cesación de efervescencia y en ligero exceso. Se pasa todo (líquido y precipitado si lo hay) a una cápsula de porcelana y se evapora cuidando hacia el final que no se produzcan proyecciones; se deja desecar bien, tratando de pulverizar la mezcla con una varilla; se deja enfriar en un desecador (si el tiempo es seco no es necesario), se humedece el residuo bien con ácido nítrico (d. 1,4) y con la varilla se hace una papilla homogénea tratando de deshacer bien los grumos. La cantidad de alcohol absoluto se regula en la proporción aproximada de un c. c. por cada tres gotas de ácido empleado. Se mide en una pipeta graduada y se agrega sobre el residuo insuflando suavemente (para facilitar la mezcla) e inmediatamente se agita con la varilla. Estos detalles tienen su importancia, pues se trata de evitar que reaccione el alcohol con el ácido lo que puede provocar el arrastro de indicios apreciables de estroncio. Para facilitar la disolución del nitrato de calcio se agita durante unos minutos, luego se pasa a un tubo de ensayo, y se lava el residuo de la cápsula con uno o dos c. c. de alcohol absoluto. Si la solución es límpida se puede descartar la presencia del estroncio y bario pues bastan un miligramo y medio del primero o un mgr. del segundo (aún en presencia de 200 mgrs. de calcio) para provocar un enturbiamiento apreciable; quiero destacar, como una simple incidencia de la marcha, puede ser más precisa que la reacción corriente del sulfato de calcio; además nos puede ilustrar sobre la relación posible entre el elemento más común del grupo (el calcio) y los elementos menos corrientes.

La solución se abandona en reposo unos quince a veinte minutos para facilitar la conglomeración del precipitado, luego se centrifuga. La centrifugación se puede dar por terminada cuando la solución que sobrenada es límpida o ligeramente opalescente. Se decanta sobre un filtro; por lo general la decantación es perfecta y es posible invertir el tubo sin que el precipitado se desplace, pudiéndose se-

car la parte superior de las paredes del tubo. En la solución filtrada se investiga el calcio. Sobre una toma se hace el ensayo previo con ácido sulfúrico (a dos c.c., se le agrega una gota de ácido sulfúrico al quinto) un precipitado o un enturbiamiento intenso prueba la presencia del calcio, (para más detalles ver el texto de la pág.). Para una investigación más concreta el resto de la solución alcohólica se evapora a sequedad, se trata con 4 c. c. de agua, se filtra y se vuelve a lavar con 2 c.c. de agua; a la solución límpida se agrega 5 gotas de una solución de ácido oxálico en medio acético (ácido oxálico 1 gr., ácido acético 1 c.c., agua 100 c. c.), se observa en frío si da negativa o dudosa se calienta a ebullición. Un enturbiamiento prueba la presencia de calcio (en esas condiciones de acidez los vestigios de estroncio no molestan).

Investigación del bario y estroncio en el residuo. — Si la disolución del calcio y la decantación del alcohol se hicieron bien, considero que es innecesario efectuar lavados, pues en presencia de 200 mgrs. de calcio la cantidad que puede quedar en el residuo en los casos de que haya 200 mgrs. de un nitrato insoluble, es sólo de unos 5 a 8 miligramos, que como hemos visto no molestan en las reacciones. Con todo en presencia de grandes cantidades de calcio se puede hacer un lavado con 2 o 3 c.c. de alcohol nítrico (1 c.c. de alcohol y 2 gotas de ácido nítrico), se agita el residuo y se centrifuga nuevamente. Decantado el alcohol el residuo se disuelve en agua caliente (la menor posible), se pasa a la cápsula y se agregan de 1 a 3 c.c. de ácido clorhídrico concentrado (para la separación del bario por la técnica que se indicará no es necesario transformar cuantitativamente los nitratos a cloruro; teóricamente 1 c.c. de ácido (d. 1.19) es capaz de transformar alrededor de 1 gr. de nitrato de estroncio).

Se concentra a baño de arena y cuando el líquido se ha reducido a un volumen aproximado de $\frac{1}{2}$ c.c., se retira del baño se agita y se deja decantar. Sobre el líquido decantado (si hubiera residuo sólido) se hace un ensayo de coloración a la llama del mechero de Bunsen; puede observarse según la importancia de la proporción de los elementos la coloración de los dos; si el estroncio está en gran cantidad es posible que pase inadvertido el bario pero si es el bario el que está en grandes cantidades efectuando el ensayo en la forma indicada es posible ver netamente la coloración característica de indicios de estroncio, una

vez que se ha volatilizado el bario, pues la coloración del estroncio es más persistente.

La técnica a seguir puede variar según el resultado de la observación anterior (primer caso) la coloración de la llama ha revelado la existencia del estroncio solamente, y entonces interesa caracterizar el bario; en este caso el residuo se evapora directamente a sequedad.

(Segundo caso). La llama ha revelado en forma inconfundible la presencia del bario, siendo negativa o dudosa la presencia del estroncio. En este caso el residuo de la cápsula tal cual está se le agrega un c.c. de agua o dos, según la importancia del residuo y luego un volumen igual de ácido clorhídrico concentrado. Se agita y se pasa a un tubo de centrífuga; se centrifuga, se decanta el líquido en la cápsula y se evapora a sequedad. Estamos a la misma altura del primer caso. El residuo obtenido se calcina intensamente tratando de carbonizar la sustancia orgánica que puede haber (muy corrientemente aparece una sustancia orgánica en cantidad variable cuyo origen no he podido precisar). Se deja enfriar la cápsula, se agregan 4 c.c. de agua y 1 gota de ácido acético al 20 % se calienta sobre la llama a principio de ebullición. Se agrega un trozo de papel sensible de tornasol, si la reacción no es netamente ácida se agregará solución acética hasta conseguirlo (se debe evitar un exceso inútil) se agita y se filtra. Se lava la cápsula con 1 c.c. y medio de agua, se deja enfriar la solución y se agregan 2 gotas de solución de cromato de amonio al 4,4 %. Un enturbiamiento bien apreciable prueba la existencia de cantidades apreciables de bario. Si la reacción es tenue, pero agregando un exceso de cromato se intensifica notablemente, se trata sólo de indicios. Si la cantidad de bario es apreciable, la cantidad de cromato se elevará hasta 12 gotas en total (se supone eliminado el exceso de bario por el ácido clorhídrico en la forma indicada, sino hay que agregar cromato hasta precipitación total y luego un exceso de 8 a 10 gotas más). Si no hay bario o solo hay indicios, 10 gotas de solución de cromato son suficientes. (He tratado en esta forma de colocarme en los límites experimentales convenientes para la investigación posterior del estroncio). Se abandona la solución unos quince minutos en reposo para facilitar la conglomeración del precipitado, luego se filtra (conviene utilizar filtros de poros cerrados) hasta obtener una solución bien límpida, se agrega entonces una gota de amoniaco al 20 % verificar

la reacción alcalina) se abandona un par de minutos (la solución puede ponerse ligeramente turbia por precipitación incompleta del bario en medio acético), si la solución no está bien límpida conviene filtrar nuevamente. Se agrega 6 c.c. de alcohol a 96° dejándose unos instantes en capas superpuestas (para facilitar la formación del precipitado) se agita y un enturbiamiento nítido al minuto, prueba la presencia de estroncio. La precipitación del cromato de estroncio es por lo general lenta, si se quiere caracterizar por la reacción de la llama se deja depositar unas horas, se centrifuga y el residuo se disuelve en una gota de ácido clorhídrico; cuando el enturbiamiento es debido al cromato de estroncio la coloración se puede verificar la presencia del bario centrifugando el cromato de bario y lavándolo con 2 o 3 c. c. de agua, con otras tantas gotas de solución de cromato de amonio. El residuo disuelto en una gota de ácido clorhídrico al tercio debe comunicar a la llama una coloración nítida de bario. Por la técnica indicada he realizado una serie completa de experiencias con cantidades mínimas de 2 mgrs. de uno de los elementos y con cantidades variables de los otros dos hasta 200 mgrs. de cada uno. Las muestras en número de 24 fueron preparadas por mí pero luego reenumeradas por otra persona que guardó la llave; el resultado fué satisfactorio siendo en general las reacciones de una nitidez concluyente.