

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS

Nueva Serie

Volumen V

Núm. 1

OVIEDO

1964



Depósito legal: O. 45 - 1958

---

IMPRESA Y LIBRERIA «GRÁFICAS SUMMA»  
Nueva Vía de Penetración, 7 y Doctor Casal, 2 — OVIEDO



A) SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS

# NUEVAS APLICACIONES DEL AEDT AL ANALISIS QUIMICO CUALITATIVO INORGANICO

POR

M. L. ALVAREZ BARTOLOME

Laboratorio de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

## I.—INTRODUCCION

Cuando Schwarzenbach y colaboradores <sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup>, hacia el año 1945, estudiaron la acción complejante de agentes quelatantes poliaminocarboxilados, que denominaron con el término químico de "complexonas" (\*), abrieron un camino totalmente nuevo para la investigación en Química Analítica. Es posible que ni el propio Schwarzenbach pudiese sospechar que tras sus primeros trabajos, se despertaría una inquietud tal en los laboratorios de investigación analítica del mundo por buscar nuevas aplicaciones a

---

(\*) Dado que el término "complexona" propuesto por Schwarzenbach ha sido posteriormente registrado como marca comercial por la Chemische Fabrik, y que en la bibliografía de habla española no hay acuerdo para utilizar la palabra adecuada que la sustituya [Inf. Quim. Anal. vol. XII (6) 157 (1958)] en lo sucesivo designaremos a la complexona III (sal disódica del ácido etilendiamintetra-acético), que es la que vamos a utilizar en este trabajo por la sigla AEDT.

los agentes secuestrantes introducidos por el autor suizo, que unos quince años después la copiosa bibliografía en este campo es ya casi inabarcable, y ha sido preciso elaborar verdaderos tratados<sup>7 p. 9</sup> que recojan la información aparecida en las revistas más diversas.

Y así, a los primeros trabajos de Schwarzenbach acerca de la determinación volumétrica de calcio y magnesio y a las plicaciones incipientes de los nuevos agentes secuestrantes por su especial aptitud de formar complejos internos solubles en agua con casi todos los cationes, sucedieron una multitud de aplicaciones generalmente en análisis volumétrico, que actualmente constituyen un capítulo nuevo e importante en la Química analítica moderna.

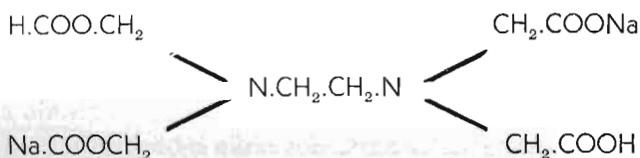
Pero a pesar de esta abundancia en la investigación, las aplicaciones de estos agentes enmascarantes al análisis cualitativo no han sido estudiadas con tanta profusión como en el cuantitativo, quizás porque la investigación en el campo cualitativo es más laboriosa y, sin duda equivocadamente, ha sido considerada menos útil, aunque se nota ya en la bibliografía reciente, —como se hará constar en el lugar oportuno— un interés creciente por el estudio en el mejoramiento de la selectividad de raciones empleadas en cualitativa mediante procesos adecuados de enmascaramiento con los reactivos que nos ocupan.

Explorando la bibliografía en este sentido, se encuentran referencias y resultados poco precisos, a veces contradictorios, y también se observan lagunas fundamentales en el campo de aplicación en el análisis cualitativo. Tal sucede con la aplicación de los reactivos generales en presencia de estos agentes enmascarantes donde se nota, por lo general, una falta de sistemática en su estudio que conduzca a la utilización de los agentes mismos en la separación en grupos analíticos con vistas a elaborar una marcha analítica que pueda mejorar las clásicas. En este aspecto no se encuentra en la bibliografía consultada, ni una sola tentativa que aborde con amplitud el problema.

Más y mejor estudiado está el aspecto de emplear estos agentes en procesos de enmascaramiento para exaltar la selectividad de reacciones aisladas en procesos de identificación, pero se observa también que estos estudios se encuentran, general-

mente, polarizados a la evitación de interferencias en ensayos de reactivos orgánicos de sensibilidad muy acusada, pero de utilidad restringida a la investigación de trazas o de compuestos mínimos y que resultan inoperantes en ensayos en los que se pretende tener una idea del contenido en el problema del ion que se investiga, como ocurre en la mayoría de los problemas prácticos y en todos los de tipo docente.

La presente memoria pretende llenar estos espacio vacíos en la investigación en Análisis Cualitativo, contribuyendo al estudio sistemático de uno de los reactivos más empleados y asequibles, el AEDT, es decir, la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético o complexona III



La investigación se efectúa según el orden siguiente:

En primer lugar se consignan todos los antecedentes encontrados en la bibliografía; y para aclarar los datos confusos o contradictorios de ésta, especialmente en la utilización de reactivos generales, se aborda una parte experimental en la que se realizan ensayos de precipitación o comportamiento de los cationes frente a los siguientes reactivos general: NaOH, NH<sub>4</sub>OH, S<sup>2-</sup> y PO<sub>4</sub>H<sup>2-</sup>.

Una segunda parte se dedica al estudio del mejoramiento de la selectividad de algunas reacciones de cationes, siguiendo la hipótesis de trabajo consignada anteriormente. En ella se describen los ensayos realizados para mejorar algunos ensayos de identificación ya conocidos (ensayos para cinc y magnesio), o proponiendo otros nuevos (ensayos para los iones de antimonio y del catión uranilo).

Como consecuencia de los datos obtenidos en los dos apartados anteriores se ensayan esquemas analíticos de separación e investigación sistemática de cationes, con idea de conseguir una

marcha analítica sin la utilización del  $\text{SH}_2$  que incluye, además de los cationes llamados de "investigación ordinaria", aquellos otros que en la actualidad son tan importantes por sus aplicaciones técnicas.

Finalmente, se expresan las conclusiones obtenidas y se consigna la bibliografía consultada.

## II.—ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Fueron Pribil<sup>10</sup> y Malat<sup>11</sup> los que realizaron los trabajos iniciales sobre la acción enmascarante del AEDT en algunas reacciones inorgánicas. Posteriormente, otros autores ampliaron estos trabajos a otros reactivos inorgánicos y orgánicos. A continuación se resumen los resultados encontrados en la bibliografía.

### REACTIVOS INORGANICOS

#### a) **Formadores de anión sulfuro:**

**Acido sulfhídrico.**—En presencia de AEDT precipitan inmediatamente las disoluciones de  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ ; los cationes del As, Sb, y Sn son solubles en exceso de reactivo. El  $\text{Pb}^{2+}$  no precipita. El  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{Cd}^{2+}$  lo hacen al cabo de algún tiempo<sup>12</sup>. A pH 9 y en presencia de cianuro, el  $\text{Cu}^{2+}$  no precipita.

**Sulfuro amónico.**—En presencia de AEDT sólo precipitan con exceso de sulfuro amónico,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ; el  $\text{As}^3$  y  $^{5+}$ ,  $\text{Sb}^3$  y  $^{5+}$ , y  $\text{Sn}^{4+}$  son solubles en exceso de reactivo. Los sulfuros de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  no precipitan. Si el AEDT se combina con  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución amoniacal, el  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , y  $\text{Mn}^{2+}$  son desplazados de sus complejos y precipitan los sulfuros correspondientes<sup>13</sup>.

**Sulfuro sódico.**—Tiene con AEDT unas reacciones muy similares a las del sulfuro amónico<sup>13</sup>.

**Tioacetamida.**—El comportamiento de la tioacetamida en presencia de AEDT fue estudiado por Flaschka<sup>14</sup>. Según este autor solamente precipitan como sulfuros  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ , y  $\text{Sn}^{4+}$ . El  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  no precipitan, aunque puede lograrse que lo hagan añadiendo a la solución calcio.

#### b) Hidróxidos alcalinos:

**Hidróxido amónico.**—Con este reactivo y AEDT precipitan  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{U}^{6+}$  (éste último precipita como diurato amónico)<sup>12</sup>. Basándose en esto se puede hacer la diferenciación química de los bronce de Be y Al<sup>15</sup>. Según Charlot<sup>16</sup> en estas condiciones solamente precipitan  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Hidróxido sódico.**—Pribil<sup>12</sup> en 1951 estudia la acción de este reactivo en presencia de AEDT. Posteriormente Cheng<sup>17</sup> hace un estudio más amplio sobre la precipitación de cationes como hidróxidos a distintos valores de pH.

**Otros reactivos inorgánicos.**—En 1951 Pribil<sup>12</sup> estudia el comportamiento de cloruros, ioduros y sulfatos frente a los metales en presencia de AEDT. Cheng<sup>17</sup> posteriormente, publica la manera de comportarse de **haluros**, **sulfatos** y **teluritos** en presencia de AEDT y a distintos pH.

Con **romato**, en disolución acética y en presencia de AEDT precipitan solamente  $\text{Ti}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$ <sup>12</sup>.

Cheng<sup>18</sup> estudia el comportamiento del **ferrocianuro**. A pH 2,5 y en presencia de AEDT, sólo precipitan  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ . Los iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Ru}^{3+}$  dan soluciones coloreadas.

Con **oxalato** y AEDT sólo precipitan los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en solución acética<sup>12</sup>.

Cheng<sup>17</sup> estudia a distinto pH, el comportamiento del **orofosfato** como agente precipitante de cationes en presencia de AEDT. A pH 12, precipitan todos los cationes alcalinotérreos excepto el  $\text{Mg}^{2+}$ .

Hoyle y Sanderson<sup>19</sup> estudian el comportamiento de 20 aqentes complejantes, entre los que se encuentra el AEDT, en reacciones inorgánicas cualitativas.

## REACTIVOS ORGANICOS

La interferencia del Al para el reconocimiento del Be con el **ácido 2, (2- arsonofenilazo)-1,8-dihidrosi-3,6-naftalendisulfónico** se elimina con adición de AEDT<sup>20</sup>.

El reconocimiento de Th con el **ácido 3-(2- arsonofenilazo)-4,5-dihidroxi-2,7-naftalendisulfónico** se realiza en presencia de AEDT que enmascara los cationes interferentes<sup>2</sup>.

El Au puede reconocerse con ácido **ascórbico**<sup>22</sup>; en presencia de AEDT se elimina la interferencia de paladio y platino.

Para evitar los errores producidos por el **aluminón** en la investigación del aluminio, por la separación defectuosa de hierro y cromo, Smith y Shute<sup>23</sup> emplean el complejo AEDT-Fe<sup>3+</sup> que compleja cantidades relativamente grandes de hierro, mientras que no reacciona con cantidades apreciables de aluminio.

En disolución amoniacal de AEDT el **1, 2, 3, benzotriazol** sólo precipita la plata<sup>24</sup>.

Wilson y Wilson<sup>25</sup> han estudiado la interacción de los elementos del grupo del platino con este reactivo y han encontrado que en general, la presencia del AEDT impide la precipitación de Os, Ru, Rh y Pt, precipitando en cambio el Pd<sup>2+</sup>.

Lukin y Zaravichina<sup>26</sup> han estudiado la aplicación del **Be-rilón II** a la investigación del Be, encontrando que, en presencia de AEDT, es altamente específico.

El **Bismutón** se ha usado para la investigación del bismuto, mercurio, paladio y otros metales<sup>27</sup>. Puede hacerse más selectivo usando tartrato y AEDT como agentes enmascarantes. A pH 6-7, sólo el Tl<sup>+</sup> da precipitado de color amarillo, que puede extraerse por disolventes orgánicos comunes; sin embargo, debe añadirse también cianuro como agente enmascarante. Esta reacción probablemente sea específica del talio. En medio ácido, con

Se y Te, se forman precipitados amarillos en presencia de AEDT y tartratos. Es una de las reacciones más sensibles que se conoce para el telurio.

Bode<sup>28, 29</sup>, ha estudiado la acción enmascarante del AEDT en las reacciones del **dietilditiocarbamato sódico** con muchos metales a varios valores de pH, empleando además citrato y cianuro. En tales condiciones sólo el bismuto y parte del telurio, dan color amarillo con el reactivo<sup>29</sup>. Si no hay cianuro presente, el cadmio puede dar un precipitado blanco según la cantidad de AEDT existente en la solución. Charlot<sup>31</sup> reconoce el cobre con dietil ditiocarbamato sódico y AEDT. Interfiere el bismuto.

Con el **cromazurol S** puede reconocerse el berilio, eliminando la interferencia que produce el cobre con AEDT<sup>32</sup>.

Willard y colaboradores<sup>33</sup> proponen la separación del vanadio y el cobre con **cupferrón** en presencia de AEDT.

Con **ditizona** y en presencia de AEDT solamente precipitan plata y mercurio<sup>31</sup> lo cual hace posible el reconocimiento de estos cationes en presencia de otros que normalmente reaccionarían también. Charlot<sup>31</sup> investiga el mercurio con ditizona, AEDT y acetato para regular la acidez. Un procedimiento similar ha sido utilizado<sup>35</sup> para la investigación y determinación del mercurio, destruyendo la materia orgánica según el método de Klein. La plata aquí debe ser enmascarada con tiocianato. Por lo tanto, usando tiocianato y AEDT, el ensayo del mercurio es específico.

Usando AEDT y cianuro a pH 4-6 quedan impedidas todas las reacciones con ditizona, excepto de la plata<sup>31</sup>. En medio alcalino el AEDT enmascara la acción de la ditizona con todos los metales.

**El 2-(o-hidrosifenil)-benzoxazol**, en presencia de AEDT es un precipitante específico del cobre. Las únicas interferencias son las producidas por los metales que precipitan en disolución de AEDT a pH 11 y estos, cuando están presentes, pueden separarse por filtración antes de añadir el reactivo<sup>36</sup>.

La **morina** forma con los molibdatos un complejo pardo soluble en n-butanol. La interferencia producida por otros iones puede ser eliminada por el uso de AEDT<sup>37</sup>.



Usando **oxina** y AEDT, el molibdeno y el wolframio pueden precipitarse en disolución de ácido acético o acetato amónico en presencia de unas 25 veces otros elementos<sup>16, 33</sup>. Basándose en ello Souchay y Graizón<sup>33</sup> realizaron un esquema de separaciones de W, Mo, V, U, Cu, Fe, Al, Mg, Be, Ti, y Co empleando oxina, AEDT, disolución reguladora acética y amoníaco.

Morrison y Freises estudiaron la extracción de metales con oxina en presencia de AEDT y a varios pH, pero no lo hicieron a pH 12 y en presencia de tartrato. Los experimentos realizados<sup>17</sup> demuestran que cobre, paladio, mercurio ytrio y tierras raras precipitan con oxina a este pH usando AEDT y tartrato como agentes enmascarantes. El cobalto no precipita a la temperatura ambiente, pero sí a ebullición. Hierro y uranio dan soluciones coloreadas. Si además se usa cianuro compleja a  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , Pd y Hg. El  $\text{Ce}^{4+}$  da un precipitado oscuro.

La interferencia producida por el hierro en la reacción del vanadio con **quercetina** y **acetilacetina** se elimina por adición de AEDT. Una disolución<sup>40</sup> acetónica del reactivo se vuelve verde en presencia de vanadio.

Los iones plata forman con el **rojo de pirogalol** o su dibromo derivado una coloración amarillo dorada. Las interferencias de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  y  $\text{UO}_2^{2+}$  se eliminan con AEDT<sup>41</sup>.

Para evitar la interferencia de numerosos iones metálicos que perturban el reconocimiento del uranilo con **salicilaldoxima**<sup>42</sup> se emplea el AEDT.

La reacción del **tetraetil-tiuran** con el cobre es interferida por el mercurioso y el selenio. Esta última interferencia puede eliminarse con AEDT<sup>43</sup>.

Flaschka y Sadek<sup>44</sup> han utilizado el **violeta de brenzocatequina** para la investigación del circonio. La interferencia de todos los cationes excepto  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Sb}^{3+}$  se evita añadiendo AEDT.

El comportamiento de **2-tenoiltrifluoroacetona** (TTA) frente a los metales, fue estudiado en una zona de pH comprendida entre 2,5 y 12. Si el pH se fija entre 4 y 6 y se añade tartrato, solamente precipitan cobalto y magnesio. Esta reacción en presencia de AEDT<sup>17</sup>, que enmascara el cobalto, puede hacerse específica para el manganeso.

Catoggio<sup>45</sup> estudia la precipitación del mercurio, cadmio, cobre y bismuto por el **ácido mercaptosuccínico** en presencia de AEDT. Los cationes capaces de formar tiosales no precipitan.

Hynes, Yanowski y Ransford<sup>46</sup> han estudiado la posibilidad de utilizar el AEDT y similares como reactivos de iones porque parecía posible que tales reactivos orgánicos podrían formar complejos con aniones o cationes en medio ácido, básico o neutro, que tuvieran propiedades tales como color, estructura cristalina u otras que pudieran ser útiles para reconocer la presencia de tales iones, principalmente por medio de reacciones a la gota.

El AEDT con el hierro y manganeso produce manchas pardas. Con el oro da coloración púrpura violeta que sirvió de base a Hynes<sup>46</sup> y colaboradores para proponerlo como reactivo del oro.

La coloración que produce el AEDT con  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  permite usarlo<sup>47, 48</sup> en la investigación colorimétrica de estos cationes.

De igual modo puede usarse el AEDT para formar complejos coloreados en el  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

Pribil<sup>50</sup> propone una nueva reacción para la plata basándose en la exaltación del potencial redox gracias al complejo AEDT- $\text{Fe}^{2+}$ .

Cheng<sup>51</sup> encontró que el AEDT- $\text{Fe}^{2+}$  reduce al  $\text{Cu}^{2+}$  produciendo la precipitación de hidróxido cuproso. El mismo autor encontró también que en presencia de AEDT el  $\text{Cu}^{2+}$  es reducido por el ferrocianuro formándose un complejo cuproso pardo rojizo.

Charlot<sup>51</sup> propuso la utilización del AEDT para la investigación del potasio con sus reactivos habituales, sin necesidad de hacer separaciones previas.

Amín<sup>52</sup> ha estudiado la sensibilidad de la investigación del potasio como sal de tetrafenilboro y en presencia de AEDT. Las sales amónicas deben eliminarse tal como han propuesto Muraca y colaboradores<sup>53</sup>.

Faucherre<sup>54</sup> operando en disoluciones a base de AEDT- $\text{Na}$ , investiga directamente los alcalinos-térreos. El estroncio, calcio y magnesio pueden ser precipitados por alguno de sus reactivos habituales, mientras que los elementos pesados son mantenidos en disolución bajo la forma de complejos muy estables. Para el reconocimiento de este último catión es necesaria la adición de bario para desplazar el magnesio del complejo que se produce con el

AEDT y precipitar así el hidróxido de magnesio. Para investigar el bario lo hace, a pH 4,5 en solución reguladora acética por medio del croconato potásico. Interfieren esta reacción el  $\text{Sn}^{4+}$  y el  $\text{Sb}^{3+}$ , que no son complejados por el AEDT en medio acético. También interfiere el hierro en concentraciones superiores a  $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ .

Charlot<sup>31</sup> hace uso del AEDT para evitar la interferencia de los iones extraños en la identificación de bario, estroncio y calcio con sus reactivos usuales: cromato, sulfato y oxalato.

S. Arribas, M. Alvarez Bartolomé y R. Moro<sup>55</sup> revisan el método de separación de los alcalino-térreos, junto con plomo, al estado de sulfatos encontrando que una solución de AEDT a un pH comprendido entre 5 a 5,9 disuelve al sulfato de estroncio y no al sulfato de bario, empleando este hecho para la separación de dichos sulfatos.

Pribil<sup>10</sup> establece un método de análisis rápido de cationes similar al propuesto por Charlot<sup>36</sup> en el que se reducen al mínimo las separaciones necesarias.

Bermejo y Prieto<sup>67</sup> han recopilado las reacciones de un gran número de cationes con reactivos orgánicos e inorgánicos, en presencia de AEDT.

S. Arribas y Ortiz<sup>58</sup> usan el AEDT en un método rápido para análisis cualitativo de aceros especiales. El cromo se investiga por un color amatista en solución de AEDT, y también el AEDT se añade en la separación de titanio, cobre y vanadio.

Cheng<sup>17</sup> ha propuesto unos términos, S. R. (grado de selectividad) y M. R. (grado de enmascaramiento) que sirven para predecir el equilibrio que existe entre las reacciones principales y las de enmascaramiento implicadas en un sistema.

Recientemente, Adan Hulanicki<sup>59</sup>, ha propuesto un nuevo término, "coeficiente de enmascaramiento", tras un tratamiento matemático teniendo en cuenta las constantes de estabilidad de los complejos y los productos de solubilidad de los precipitados.

A. J. Barnard, W. C. Broad y H. Flaschka<sup>76</sup>, recopilan las aplicaciones del AEDT como reactivo en microanálisis.



La perfección de los complejos originados es tal, que la mayoría de los cationes quedan ocultos o enmascarados de manera que puede evitarse la acción de los reactivos corrientes. Por ejemplo, el complejo de calcio no precipita con oxalato, fosfato o carbonato. A esta gran estabilidad se debe su aplicación analítica más interesante como agente de enmascaramiento para aumentar la selectividad de las reacciones.

Sólo muy pocos cationes forman precipitados con el AEDT ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) lo que, sin duda, puede ser inconveniente desde el punto de vista de su aplicación analítica como reactivo de identificación, pero significa una gran ventaja como agente general de enmascaramiento.

La rapidez de formación de los complejos, junto con el hecho de que reacciona en proporciones estequiométricas, hace que no sea precisa la adición de un exceso de reactivo como ocurre con la mayoría de los agentes inorgánicos de enmascaramiento, como cianuros, fluoruros, etc.

El AEDT en su reacción con los cationes generalmente forma iones complejos, siendo más raro el caso de que originen moléculas neutras. En la formación de complejos intervienen los grupos amino y los carboxilos del reactivo. El nitrógeno trivalente de los primeros tiene un par de electrones sin compartir que cede en enlace coordinado o dativo al catión, si éste tiene orbitales libres para aceptarlos, mientras que el protón de los ácidos carboxílicos, si el pH lo permite, es desplazado, originándose así un enlace electrovalente. La unión, pues, del catión con el AEDT mediante estos tipos de enlace puede dar lugar a la formación de un típico complejo interno o quelato.

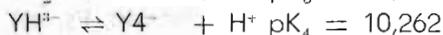
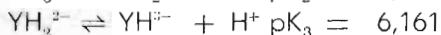
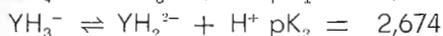
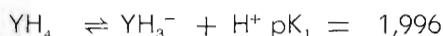
La estabilidad de los complejos formados depende de varios factores. El equilibrio general de formación de un complejo, puede formularse así:



$$K = \frac{(YMe^{n-4})}{(Y^{4-}) (Me^{n+})}$$

en donde  $Y^{4-}$  significa el radical del AEDT totalmente disociado y Me representa un catión de valencia n.

Dado que el ácido etilendiamintetraacético  $YH_4$  se disocia gradualmente liberando sucesivamente sus protones, habrá que considerar cuatro constantes de disociación correspondientes a los cuatro equilibrios.



Estos equilibrios indican que el pH del medio ha de influir en las constantes de estabilidad de los complejos formados y que éstos serán más perfectos en disolución alcalinas porque en ellas existirá una mayor concentración de  $Y^{4-}$ .

En la tabla 1<sup>60</sup> se señala cómo disminuye la concentración de un ión metálico en presencia de AEDT y a diversos valores de pH.

TABLA 1

	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Co^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$
pH	pM								
3	7,7	7,8	7,6	5,5	5,5	5,8	3,0	2,0	2,0
4	9,9	10,0	9,8	7,7	7,7	8,0	5,1	2,5	2,0
5	11,8	11,9	11,8	9,6	9,6	10,0	7,0	4,3	2,6
6	13,6	13,8	13,6	11,5	11,5	11,7	8,3	6,0	4,2
7	14,9	15,1	14,9	12,8	12,8	13,1	10,1	7,3	5,5
8	16,0	16,1	15,9	13,8	13,8	14,1	11,1	8,3	6,4
9	17,0	17,1	16,9	14,8	14,8	15,1	12,1	9,3	7,4
10	17,8	18,0	17,8	15,6	15,6	16,0	13,0	10,2	8,2
11	18,2	18,3	18,1	16,0	16,0	16,3	13,3	10,5	8,6
12	18,3	18,4	18,2	16,1	16,1	16,4	13,4	10,5	8,6

Según esto, la acción enmascarante del AEDT será más eficaz a altos valores de pH, siempre que no existan otras reacciones que actúen sobre el catión: por ejemplo, la formación de sales básicas, hidróxidos o precipitados insolubles. En este caso, para predecir teóricamente el efecto complejante del reactivo es necesario para intervenir en los cálculos los valores de los productos de solubilidad correspondientes.

En la precipitación de un hidróxido metálico en presencia de AEDT, se han de cumplir las constantes de estabilidad,  $K_e$ , del complejo y la del producto de solubilidad,  $P_s$ , del hidróxido:

$$P_s = [Me^{n+}] [OH^-]^n \quad K_e = \frac{[YMe^{n-4}]}{[Y^{4-}] [Me^{n+}]}$$

Eliminado  $[Me^{n+}]$  en las ecuaciones anteriores, y poniendo  $[OH^-]$  en función de  $[H^+]$  se hallará la dependencia del pH de la concentración del complejo formado

$$[YMe^{n-4}] = \frac{K_e \cdot P_s}{(K_{H_2O})^n} [H^+]^n [Y^{4-}]$$

Se observa que, en este caso, la formación del complejo viene favorecida por la acidez, es decir, evitando la precipitación de hidróxido.

Teniendo en cuenta que la precipitación del hidróxido metálico a partir de su complejo con el AEDT, por disminución conveniente del pH, puede representarse por el equilibrio



cuya constante vale:

$$K = \frac{[Y^{4-}]}{[YMe^{n-4}] [OH^-]^n} \quad \text{y que}$$

$$K_e = \frac{[YMe^{n-4}]}{[Y^{4-}][Me^{n+}]} \quad \text{se infiere que}$$

$$K = \frac{1}{K_e \cdot P_s}$$

De aquí que pueda conocerse el efecto de los hidroxiliones conociendo las constantes de estabilidad y el producto de solubilidad.

Si  $K > 1$ , el equilibrio (2) se desplaza hacia la derecha y si  $K < 1$ , lo hace hacia la izquierda.

Sin embargo, en general, los hechos no suceden de una manera tan sencilla como acaba de expresarse. Por ejemplo, en el estudio de los equilibrios originados en una disolución que contenga AEDT y un catión divalente que de lugar a una forma hidrolítica soluble y a un hidróxido insoluble, y en la que además existan dos agentes precipitantes capaces de tener cada uno dos formas ácidas, se hace preciso manejar doce constantes de equilibrio.

Como en muchas ocasiones es necesario tener en cuenta, además, los factores de actividad, la fuerza iónica, el efecto salino, etc., muchas veces resulta muy difícil predecir teóricamente los intervalos óptimos de pH en los que el AEDT manifiesta su acción complejante.

Sin embargo, es muy orientador conocer el pH al cual se origina la precipitación del hidróxido y las constantes de estabilidad de los correspondientes complejos con el AEDT. Los primeros son suficientemente conocidos y se encuentran tabulados en cualquier texto. Respeto a las constantes, hay discrepancias en los valores encontrados en la bibliografía por diversos autores y sólo a título informativo se señalan a continuación las recopiladas por Bermejo<sup>61</sup>

TABLA 2

Constantes de estabilidad de los quelatos metálicos del AEDT.

Ión Metálico	Fórmula del quelato	log K
H <sup>+</sup>	YH <sub>4</sub>	1,996
H <sup>+</sup>	YH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,672
H <sup>+</sup>	YH <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	6,161
H <sup>+</sup>	YH <sup>3-</sup>	10,262
Li <sup>+</sup>	YLi <sup>3-</sup>	2,79
Na <sup>+</sup>	YNa <sup>3-</sup>	1,66
Mg <sup>2+</sup>	YMg <sup>2-</sup>	8,69
Ca <sup>2+</sup>	YCa <sup>2-</sup>	10,59
Sr <sup>2+</sup>	YSr <sup>2-</sup>	8,63
Ba <sup>2+</sup>	YBa <sup>2-</sup>	7,76
Co <sup>2+</sup>	YCo <sup>2-</sup>	16,31
		(16,1)
Ni <sup>2+</sup>	YNi <sup>2-</sup>	18,62
		(18,45)
Cu <sup>2+</sup>	YCu <sup>2-</sup>	18,80
		(18,38)
Zn <sup>2+</sup>	YZn <sup>2-</sup>	16,50
		(16,15)
Cd <sup>2+</sup>	YCd <sup>2-</sup>	16,46
		(16,48)
Pb <sup>2+</sup>	YPb <sup>2-</sup>	18,04
		(18,2)
VO <sup>2+</sup>	YVO <sup>2-</sup>	18,77
Ga <sup>3+</sup>		20,27
Al <sup>3+</sup>	YAl <sup>-</sup>	16,13

(TABLA 2, continuación)

Ión Metálico	Fórmula del quelato	log K
Y <sup>3+</sup>	YY <sup>-</sup>	18,09
Fe <sup>2+</sup>	YFe <sup>2-</sup>	14,33 (14,22)
Mn <sup>2+</sup>	YMn <sup>2-</sup>	14,04 (13,47)
La <sup>3+</sup>	YLa <sup>-</sup>	15,50
Ce <sup>3+</sup>	YCe <sup>-</sup>	15,98
Pr <sup>3+</sup>	YPr <sup>-</sup>	16,40
Nd <sup>3+</sup>	YNd <sup>-</sup>	16,61
Sm <sup>3+</sup>	YSm <sup>-</sup>	17,14
Eu <sup>3+</sup>	YEu <sup>-</sup>	17,35
Gd <sup>3+</sup>	YGd <sup>-</sup>	17,37
Tb <sup>3+</sup>	YTb <sup>-</sup>	17,93
Dy <sup>3+</sup>	YDy <sup>-</sup>	18,30
Ho <sup>3+</sup>	YHo <sup>-</sup>	18,74
Er <sup>3+</sup>	YEr <sup>-</sup>	18,85
Tm <sup>3+</sup>	YTm <sup>-</sup>	19,32
Yb <sup>3+</sup>	YYb <sup>-</sup>	19,51
Fe <sup>3+</sup>	YFe <sup>-</sup>	25,1
Th <sup>4+</sup>	YTh	23,2
Sc <sup>3+</sup>	YSc <sup>-</sup>	23,1
In <sup>3+</sup>	YIn <sup>-</sup>	24,95
Lu <sup>3+</sup>	YLu <sup>-</sup>	19,83
V <sup>2+</sup>	YV <sup>2-</sup>	12,70
V <sup>3+</sup>	YV <sup>-</sup>	25,9
Fe <sup>3+</sup>	YFeOH <sup>2-</sup>	6,45
Fe <sup>3+</sup>	YFe(OH) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	4,53
Fe <sup>2+</sup>	YFe(OH) <sup>3-</sup>	4,87

(TABLA 2, continuación)

Ión Metálico	Fórmula del quelato	log K
Fe <sup>2+</sup>	YFe(OH) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	4,10
Hg <sup>2+</sup>	I Hg <sup>2-</sup>	22,51
Hg <sup>2+</sup>	I Hg <sup>2-</sup>	21,80
Ag <sup>+</sup>	I Ag <sup>3-</sup>	7,2
Ti <sup>3+</sup>	YTi-	21,3
OTi <sup>2+</sup>	YOTi <sup>2-</sup>	17,3
Ti <sup>4+</sup>	YTi	19,4
Cr <sup>3+</sup>	YCr-	23
Co <sup>3+</sup>	YCo-	40,7
VO <sup>2+</sup>	YOV-	18,35

## PARTE EXPERIMENTAL

Tras la revisión bibliográfica consignada en el apartado II hemos repasado cuidadosamente los originales de los trabajos que han empleado, con fines de separaciones cualitativas, los siguientes reactivos generales: hidróxido amónico, hidróxido sódico, sulfuros alcalinos y fosfato disódico, por considerarlos de mayor importancia y porque con su utilización razonada puede, en principio, elaborarse un esquema sistemático, que es uno de los fines que persigue esta memoria.

En la lectura de los originales se observa pronto discrepancia en los resultados obtenidos por autores diversos. Otras veces, las conclusiones son confusas, por lo que con el fin de esclarecer lo que realmente ocurre hemos realizado una labor experimental ensayando todos los cationes corrientes con los reactivos indicados, unas veces individualmente, y otras en ensayos sucesivos e sistematizados siguiendo un cierto orden en la separación.

Se emplearon soluciones de nitratos o cloruros que contenían 10 mg. de ión metálico por ml y solución de AEDT al 5 por 100. Por cada dos gotas de problema se adicionaron 10 de AEDT y se estudió el comportamiento del complejo formado frente a los reactivos anteriores citados, añadiendo, en todos los casos, un ligero exceso de reactivo.

Unos pocos cationes precipitan ya directamente con el AEDT, incluso en medio ácido Cuando ésto ocurre, no se hace caso del precipitado y se continúa como corrientemente.

En la tabla3 se consignan los cationes que precipitan directamente con AEDT y en, las 4, 5, 6, 7 y 8 los resultados obtenidos con los diferentes reactivos empleados.

TABLA 3

Ensayo de cationes con AEDT en medio ácido.

Cation	AEDT		Observaciones
	Frío	Ebullición	
$UO_2^{2+}$	Color amarillo	Color amarillo	Se obtiene un precipitado amarillo inicial que se disuelve al añadir exceso de AEDT.
$Sb^{5+}$	No precipita	Precipitado blanco	La precipitación no es total.
$Ag^+$	No precipita	Precipitado gris	Al empezar la ebullición pardéa, después de algún tiempo aparece el precipitado. La precipitación no es total.

(TABLA 3, continuación)

Cación	AEDT		Observaciones
	Frío	ebullición	
$\text{Hg}_2^{2+}$	Precipitado gris casi negro	Precipitado gris	Al calentar, desaparece casi el precipitado y el catión pasa a la solución como mercuríco.
$\text{Ce}^{4+}$	No precipita Color amirillo pálido	No precipita Color amirillo pálido	Con las primeras gotas de reactivo, aparece una turbidez que desaparece con exceso del mismo.
$\text{Mg}^{2+}$	No precipita	No precipita	Precipita con exceso de reactivo y a pH 3,5-4.

*Nota:* A pesar de que Bermejo<sup>62</sup> cita que Zr también precipita con AEDT, no hemos comprobado este hecho

TABLA 4

Ensayo de cationes con NaOH 2N en presencia de AEDT (\*).

Cación	AEDT + NaOH 2N		Observaciones
	Frío	Ebullición	
$UO_2^{2+}$	Turbidez	Precipitado amarillo	La precipitación es total.
$Th^{4+}$	Turbidez	Precipitado blanco	La precipitación no es total.
$Sb^{2+}$	No precipita	No precipita	
$Sb^{5+}$	Turbidez	Precipitado blanco	
$Sn^{2+}$	No precipita	No precipita	
$Sn^{4+}$	No precipita	No precipita	Con las primeras gotas de NaOH aparece turbidez que desaparece al añadir más reactivo.
$Ti^{4+}$	Precipitado blanco	Precipitado blanco	Precipitación total.
$Ag^+$	Precipitado pardo	Precipitado gris. Solución pardusca	La precipitación no es total.

(\*) Los cationes, para estos ensayos, han sido ordenados según la clasificación establecida por el Prof. Arribas en su "Marcha analítica de catione sin precipitación de sulfuros"<sup>63</sup>.

(TABLA 4, continuación)

Cación	AEDT + NaOH 2N		Observaciones
	Frío	Ebullición	
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Precipitado gris	Precipitado gris	El precipitado se disuelve lentamente a ebullición, oxidándose a Hg <sup>2+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Sr <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Ba <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Ca <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Bi <sup>3+</sup>	Precipitado blanco	Precipitado blanco	La precipitación no es total.
Fe <sup>2+</sup>	Precipitado pardo	Precipitado pardo	Precipitación total.
Fe <sup>3+</sup>	Precipitado pardo	Precipitado pardo	Precipitación total.
Al <sup>3+</sup>	No precipita	No precipita	
Cr <sup>3+</sup>	No precipita	Precipitado verde	Precipitación parcial.

(TABLA 4, continuación)

Cación	AEDT + NaOH 2N		Observaciones
	Frío	Ebullición	
Mn <sup>2+</sup>	Pardea	Precipitado pardo	Precipitación lenta.
Be <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Zr <sup>++</sup>	Precipitado blanco	Precipitado blanco	Precipitación total.
Co <sup>++</sup>	Turbidez	Precipitado blanco	Precipitación total.
Tl <sup>+</sup>	No precipita	No precipita	
Cu <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Ni <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Co <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	En frío el color pasa a rosa azulado.
Zn <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Cd <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	

(TABLA 4, continuación)

Cación	AEDT + NaOH 2N		Observaciones
	Frío	Ebullición	
Hg <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Mg <sup>2+</sup>	No precipita	Precipitado blanco	Precipitación parcial.

**Consecuencias de la tabla 4.**—Los resultados con NaOH 2N, en presencia de AEDT, son los siguientes:

- a) Precipitan totalmente  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ .
- b) Lo hacen parcialmente  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

TABLA 5

Ensayo de cationes con  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N en presencia de AEDT.

Cati3n	AEDT + $\text{NH}_4\text{OH}$ 2N		Observaciones
	Frfo	Ebullici3n	
$\text{UO}_2^{2+}$	Turbidez	Desaparece	La turbidez aparece de nuevo al enfriar. El precipitado al centrifugar, es amarillo. La precipitaci3n no es total.
$\text{Th}^{4+}$	No precipita	No precipita	
$\text{Sb}^{3+}$	Precipitado blanco	Precipitado blanco	La precipitaci3n es parcial en frfo y en caliente. Al calentar pasa m3s antimonio a la soluci3n.
$\text{Sb}^{5+}$	Turbidez	Desaparece	
$\text{Sn}^{2+}$	No precipita	Turbidez	Precipitaci3n parcial
$\text{Sn}^{4+}$	Turbidez	Precipitado blanco	Precipitaci3n total.
$\text{Ti}^{4+}$	No precipita	No precipita	
$\text{Ag}^+$	Soluci3n amarilla pardusea	Soluci3n amarilla pardusea	Al a3adir el $\text{NH}_4\text{OH}$ , 2N sobre el precipitado obtenido con el AEDT, 3ste desaparece pero queda como un espejo de plata y la soluci3n es amarillo pardusea.

(TABLA 5, continuación)

Cation	AEDT + NH <sub>4</sub> OH 2N		Observaciones
	Frío	Ebullición	
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pequeño precipitado gris	Pequeño precipitado gris	Precipitación parcial, con dismutación.
Pb <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Sr <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Ba <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Ca <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Bi <sup>3+</sup>	No precipita	No precipita	
Fe <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	Solución amarillo-rojiza.
Fe <sup>3+</sup>	No precipita	No precipita	Solución amarillo-rojiza.
Al <sup>3+</sup>	No precipita	No precipita	
Cr <sup>3+</sup>	No precipita Color violeta	No precipita Color violeta	No precipita si se ha calentado para formar el complejo con AEDT. En caso contrario aparece un precipitado verde pero la precipitación no es total.

(TABLA 5, continuación)

Cación	AEDT + NH <sub>4</sub> OH 2H		Observaciones
	Frío	Ebullición	
Mn <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Be <sup>2+</sup>	Turbidez	Precipitado blanco	Precipitación parcial.
Zr <sup>4+</sup>	No precipita	No precipita	
Ce <sup>4+</sup>	No precipita	No precipita	
Tl <sup>+</sup>	No precipita	No precipita	
Cu <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Ni <sup>2+</sup>	Color azul	Color azul	
Co <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	Color rosa intenso.
Zn <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Cd <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	

(TABLA 5, continuación)

Cación	AEDT + NH <sub>4</sub> OH 2N		Observaciones
	Frío	Ebullición	
Hg <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Mg <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	

**Consecuencias de la Tabla 5.**—Con NH<sub>4</sub>OH 2N en presencia de AEDT precipita totalmente el Sn<sup>4+</sup>, y lo hacen parcialmente UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> y Be<sup>2+</sup>. El Cr<sup>3+</sup> precipita si el complejo con AEDT se forma en frío; en caliente se origina el complejo estable de color violeta, que ya no precipita el hidróxido.

**Ensayo de cationes con NH<sub>4</sub>OH 15N en presencia de AEDT.** Los resultados obtenidos con NH<sub>4</sub>OH 15N, en presencia de AEDT, son los mismos que los consignados en la tabla 5 para el NH<sub>4</sub>OH diluido, excepto para los cationes Ti<sup>4+</sup> y Sb<sup>5+</sup> que sí precipitan parcialmente con amoníaco concentrado.

TABLA 6

Ensayo de cationes con  $\text{SNa}_2$  en presencia de AEDT y en medio amoniacal (\*).

Cación	$\text{AEDT} + \text{NH}_4\text{OH } 2\text{N} + \text{SNa}_2$		Observaciones
	Frió	Ebullición	
$\text{UO}_2^{2+}$	Turbidez	Precipitado amarillo	Precipitación total.
$\text{Th}^{3+}$	No precipita	No precipita	
$\text{Sb}^{3+}$	No precipita	No precipita	
$\text{Sb}^{5+}$	No precipita	No precipita	
$\text{Sn}^{2+}$	Precipitado pardo	No precipita	A ebullición desaparece el precipitado. Solución incolora.
$\text{Sn}^{4+}$	No precipita	No precipita	
$\text{Ti}^{4+}$	Precipitado blanco	Precipitado blanco	Precipitación total.
$\text{Ag}^+$	Precipitado pardo	Precipitado gris	El precipitado pardo, al calentar, pasa a gris con aspecto metálico.
$\text{Hg}_2^{2+}$	No precipita	No precipita	Con las primeras gotas de reactivo aparece un precipitado pardo que se disuelve en un exceso del mismo. Precipitación total.
$\text{Pb}^{2+}$	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitación total.
$\text{Sr}^{2+}$	No precipita	No precipita	

(\*) Estos ensayos se realizaron sobre las soluciones obtenidas al tratar el problema con AEDT y  $\text{NH}_4\text{OH } 2\text{N}$ , separándose los precipitados formados con este último reactivo.

(TABLA 6, continuación)

Catión	AEDT + NH <sub>4</sub> OH 2N + SnO <sub>2</sub> Frio	+ SnO <sub>2</sub> Ebullición	Observaciones
Ba <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Ca <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Bi <sup>3+</sup>	Precipitado negro	Precipitado negro	Precipitación total.
Fe <sup>2+</sup>	Precipitado verde	Precipitado verde	Solución verde. Difícil de centrifugar.
Fe <sup>3+</sup>	Precipitado verde	Precipitado verde	Solución verde. Difícil de centrifugar.
Al <sup>3+</sup>	No precipita	No precipita	
Cr <sup>3+</sup>	No precipita	No precipita	Solución verde.
Mn <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Be <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Zr <sup>4+</sup>	No precipita	No precipita	
Ce <sup>4+</sup>	Turbidez	Precipitado blanco	Solución incolora.
Tl <sup>+</sup>	Precipitado negro	Precipitado negro	
Cu <sup>2+</sup>	Precipitado negro pardusco	Precipitado negro pardusco	Precipitación total.
Ni <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	
Co <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	

(TABLA 6, continuación)

Catión	AEDT + NH <sub>4</sub> OH 2N Frío	+ SNa <sub>2</sub> Ebullición	Observaciones
Zn <sup>2+</sup>	Precipitado blanco	Precipitado blanco	Precipitación total.
Cd <sup>2+</sup>	Precipitado amarillo	Precipitado amarillo	Precipitación total
Hg <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	Con las primeras gotas de reactivo aparece un precipitado que se disuelve en exceso del mismo.
Mg <sup>2+</sup>	No precipita	No precipita	

**Consecuencias de la tabla 6.**—En presencia de AEDT y en medio amoniacal precipitan totalmente con SNa<sub>2</sub> los cationes: UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ti<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup>.

**Ensayo de cationes con SNa<sub>2</sub> en presencia de AEDT y NaOH 2N.**—Se efectuaron una serie de ensayos semejantes a los consignados en la tabla 6 sustituyendo el NH<sub>4</sub>OH 2N por el NaOH 2N. En estas condiciones solamente precipitan: Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.

**Ensayo de cationes con PO<sub>4</sub>HNa<sub>2</sub> 1N en presencia de AEDT.**  
Con el PO<sub>4</sub>HNa<sub>2</sub> N se ensayaron todos los cationes que aparecen en las tablas anteriores, no solamente en los medios alcalinos proporcionados por el NH<sub>4</sub>OH y el NaOH 2N sino también en medio ácido.

En medio alcalino de NaOH no precipitó ningún catión, de los que son estables en ese medio.

Los precipitados encontrados en medio amoniacal y en medio ácido (pH no inferior a 2) se consignan en las tablas 7 y 8

TABLA 7

Catión	AEDT + NH <sub>4</sub> OH 2N + PO <sub>4</sub> HNa <sub>2</sub> Frío Ebullición		Observaciones
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Turbidez	Precipitado amarillo	Precipitación total.
Ce <sup>4+</sup>	Turbidez	Precipitado amarillo	Solución incolora. Precipitación parcial.

TABLA 8

Catión	AEDT + PO <sub>4</sub> HNa <sub>2</sub> Frío Ebullición		Observaciones
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	No precipita	Precipitado blanco amarillento	Precipitación total.
Be <sup>2+</sup>	Precipitado blanco	Precipitado blanco	Precipitación total.
Ce <sup>4+</sup>	No precipita	Precipitado amarillo	Precipitación parcial.

### ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ENSAYOS DE CATIONES CON REACTIVOS GENERALES

Exponemos a continuación las contradicciones existentes entre nuestras experiencias y los datos recogidos en la bibliografía.

En la literatura consultada aparecen trabajos de Pribil<sup>12</sup>, Charlot<sup>16</sup> y Cheng<sup>17</sup> sobre la precipitación de los cationes como hidróxidos en presencia de AEDT. En el trabajo de Cheng, no se especifica si la precipitación fue hecha con NaOH o con NH<sub>4</sub>OH.

Según Pribil, en presencia de AEDT, con NaOH precipitan: Fe<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, U<sup>6+</sup> y Ti<sup>4+</sup>.

Nuestras experiencias indican que Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, U<sup>6+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Ce<sup>4+</sup> precipitan totalmente mientras que el Th<sup>4+</sup> y Bi<sup>3+</sup>, ade-

más de  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  lo hacen parcialmente. El  $\text{Hg}_2^{2+}$  sufre una dismutación.

Con  $\text{NH}_4\text{OH}$  precipitan, según Pribil:  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ . Según Charlot lo hacen:  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ .

En nuestro trabajo encontramos que con  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N precipita totalmente sólo el  $\text{Sn}^{4+}$  y parcialmente  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Be}^{2+}$ . Obtuvimos los mismos resultados empleando  $\text{NH}_4\text{OH}$  15N, aunque hay que añadir la precipitación parcial de  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ . Con ambos reactivos el  $\text{Hg}_2^{2+}$  se dismuta.

Para obtener la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  con  $\text{NH}_4\text{OH}$  es necesario que el complejo con AEDT se forme en frío.

En la recopilación hecha por Bermejo<sup>13</sup> sobre el comportamiento de los cationes, en presencia de AEDT y frente a distintos reactivos, se indica que con exceso de sulfuro precipitan:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , y  $\text{Pb}^{2+}$ , disolviéndose en un exceso de reactivo  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ , y  $\text{Sn}^{4+}$ .

Nosotros hemos realizado los ensayos en medio amoníacal y en medio de hidróxido sódico. En el primer caso precipitan:  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^+$  y  $\text{Ce}^{4+}$ ; en medio de hidróxido sódico precipitan:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ti}^+$ .

Cheng<sup>17</sup> hace un amplio estudio del comportamiento del ortofosfato, en presencia de AEDT, frente a los cationes. Emplea soluciones a distintos pH. A pH 2,5-4 precipitan:  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  y  $^{4+}$ . A pH 10:  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$  y  $\text{Sb}$  (parcialmente). A pH 12:  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .

Los resultados obtenidos, por nosotros, con el  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ , en presencia de AEDT, han sido los siguientes:

A pH  $\approx$  2 precipitan:  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ .

En medio amoniacal:  $\text{U}^{6+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ .

En medio de  $\text{NaOH}$  no precipita ninguno.

El hecho de que los resultados que hemos encontrado se encuentren, en parte, en desacuerdo con los consignados en la bibliografía, obedece sin duda a las distintas condiciones de trabajo. No hay que olvidar que la estabilidad de los diferentes com-

plejos formados depende del pH del medio y de la adición, o no, de un ligero o grande exceso de AEDT, por lo que los resultados obtenidos con un mismo catión y reactivo general pueden ser distintos si varían sensiblemente las condiciones citadas. Por eso, hemos procurado dejar bien expuestas las condiciones experimentales de trabajo y los resultados expuestos en las tablas precedentes, se refiere a los que se encuentran trabajando en las mismas condiciones que las ensayadas.

#### IV.—EMPLEO DEL AEDT EN EL MEJORAMIENTO DE LA SELECTIVIDAD DE ALGUNAS REACCIONES DE IDENTIFICACION

Como ya hemos dicho en la Introducción de esta Memoria, hemos aplicado los excelentes efectos de ocultación de cationes proporcionados por el AEDT, para mejorar la selectividad de algunas reacciones de identificación de los mismos.

La idea que nos ha guiado en esta investigación era la de conseguir reacciones de precipitación, a ser posible, específicas, dando más importancia en las mismas a la apreciación semicuantitativa del contenido que a lograr una excesiva sensibilidad, ya que a nuestro juicio, conforme hemos indicado en las páginas precedentes, es más interesante en problemas de tipo práctico y docente, conseguir una idea del contenido del catión que se investiga como circunstancia preceptiva y preparativa para el análisis cuantitativo, que conseguir reactivos muy sensibles que realmente sólo son aplicables a la investigación de trazas.

Entre los numerosos ensayos realizados a este fin se exponen a continuación los cuatro en los que hemos hallado resultados que se adoptan a la idea expuesta y que también, de alguna manera, contribuyen a aportar ensayos prácticamente nuevos o bien a mejorar otros ya conocidos.

Estos ensayos son: Uno específico para el antimonio en el que el catión se precipita al estado de oxisulfuro. Otro, no descrito hasta ahora, prácticamente específico también, para el catión uranilo, en el que éste se precipita al estado de  $F_4U$ . Otro para

el magnesio en el que se mejora la selectividad del conocido ensayo de este catión con el amarillo de titanio. Finalmente, se describen los ensayos realizados para mejorar también la selectividad de la reacción de identificación del  $Zn^{2+}$  con ferricianuro potásico en presencia de p-fenetidina.

Los ensayos realizados para la consecución de un ensayo específico para el antimonio fueron sugeridos como consecuencia del excesivo número de faltas que suelen dar los alumnos en la investigación de este elemento, debidas, sin duda, a que es difícil la separación del mismo en grupos concretos de las sistemáticas, tanto si se trata de la marcha analítica clásica del ácido sulfhídrico, como las que no utilizan este reactivo, y también a que las reacciones propuestas para este elemento no suelen ser buenas en general, como se dirá con más amplitud más adelante

Otro tanto puede decirse con relación al catión uranilo, y dada la importancia técnica actual del catión, nos pareció interesante buscar una reacción útil para el mismo que pueda realizarse directamente y aplicable a los casos en los que no se disponga de medios físicos de detección.

El catión  $Mg^{2+}$  es quizás uno de los que más se pierden en el transcurso de las sistemáticas. Este hecho ya fue objeto de una investigación por parte de Curtman y Mermelstein<sup>64</sup> y posteriormente por F. Burriel y J. Ramírez-Muñoz<sup>65</sup>, por lo que también se justifica que le hayamos dado preferencia en la investigación.

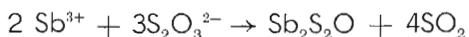
Motivos parecidos nos impulsaron a mejorar los ensayos del  $Zn^{2+}$ , y si bien para este catión, como se indica más adelante, los resultados alcanzados no han resultado tan satisfactorios como los precedentes, se ha mejorado una reacción que implica un proceso típico llamado de oxiadsorción por la Escuela Española de Química Analítica<sup>66</sup>.

## ENSAYO ESPECIFICO PARA LA INVESTIGACION DEL ANTIMONIO

Los iones del antimonio carecen de buenas reacciones analíticas de identificación. La más sensible y conocida, la que origina la rodamina B, es sólo producida por el  $Sb^{5+}$  y falla con frecuencia,

probablemente debido a que no se realiza bien la previa acción de un oxidante para llevar el elemento a su valencia máxima, y la de un reductor para destruir el exceso de oxidante. De otra parte su sensibilidad grande y el hecho de que interfiera el  $\text{Fe}^{3+}$ , disminuyen el valor práctico de la reacción. La modificación a este ensayo propuesta por West y Hamilton<sup>67</sup> consistente en la formación previa de  $\text{I}_3\text{Sb}$  y extracción en benceno para posterior reacción con la Rodamina B, si bien aumenta la selectividad, también lo hace la sensibilidad, por lo que es un ensayo bueno sólo para la investigación de pequeñas cantidades de antimonio.

Existe una buena reacción de precipitación para los iones del antimonio tanto trivalente como pentavalente que descrita desde hace tiempo, apenas si en los textos recientes se le presta atención. Se trata de la reacción con el tiosulfato sódico. Con este reactivo, en medio ligeramente ácido y a la temperatura de ebullición, se forma, con los iones del antimonio, un precipitado rojo bermellón de oxisulfuro, según la reacción:



El  $\text{Sb}^{5+}$  es previamente reducido a  $\text{Sb}^{3+}$  por el exceso de tiosulfato.

La reacción es muy espectacular en virtud del intenso color rojo del producto de la reacción, pero viene interferida por todos aquellos cationes que con el reactivo, y en las condiciones de la experiencia, dan un precipitado amarillo más o menos vivo (As, Mo y Cd) o de color oscuro (Ag, Cu, Hg, Bi, etc.)

En presencia de oxalatos, se consigue evitar algunas de las interferencias, y este hecho es utilizado por S. Arribas<sup>68</sup> para reconocer el elemento previa separación como ácido metaantimónico.

Hemos ensayado diversos agentes complejantes para mejorar la selectividad del ensayo, encontrando que, en presencia de la sal disódica del AEDT, la reacción es específica si se ajusta el pH de la reacción entre 4 y 5. A este pH, todos los elementos interferentes forman complejos suficientemente estables y no reaccionan con el tiosulfato mientras que si lo hace el antimonio. El pH queda regulado por la propia solución de AEDT si previamente se neutraliza el problema y se añade un ligero exceso de la misma.

Se ha hallado la sensibilidad de la reacción con soluciones puras de tricloruro de antimonio que contiene 10 mg. de ión metálico por ml de solución. Las experiencias se realizaron añadiendo a 1 ml de problema neutro, que contenía distintas cantidades de  $Sb^{3+}$ , 1 ml de AEDT al 5 por 100 y a continuación alrededor de 0,300 g. de tiosulfato sódico. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 9.

TABLA 9

mg. de antimonio	Resultados de la reacción
0,5	Reacción positiva.
0,05	Reacción positiva.
0,01	Reacción positiva.
0,08	Reacción negativa

**Sensibilidad.**—De acuerdo con los datos de la tabla 9 el límite de identificación corresponde a una concentración de 10 p. p. m. de catión equivalente a un  $pD = 5$ , puesto que:

$$D = 1 : \frac{10^6 \cdot 1}{10} = 10^{-5}; \text{ luego } pD = 5$$

De acuerdo con la clasificación de las reacciones por sensibilidad dada por Burriel, Lucena y Arribas<sup>69</sup> la reacción se considera como "sensible".

**Procedimiento a seguir en presencia de elementos que interfieren esta reacción.**—Se neutraliza medio ml de problema ácido con  $NH_4OH$  2N y se añade ahora solución de AEDT al 5 por 100 hasta redisolución del precipitado inicialmente formado. Si después de añadir 2 ml de AEDT persiste un precipitado o turbidez, no es obstáculo para continuar el ensayo. Se toma medio ml de esta solución, se añade un poco más de AEDT sólo si persiste un preci-

pitado y se le añade alrededor de 0,300 gr. de tiosulfato sódico, calentando a ebullición. En presencia de antimonio, se produce un precipitado rojo naranja.

En estas condiciones, la reacción es específica de los dos iones del antimonio. Los cationes  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Hg^{2+}$ , que interfieren seriamente en ausencia de AEDT hasta el punto de impedir la apreciación de la reacción, no perturban en estas condiciones, aunque disminuyen la sensibilidad.

En presencia de cationes que forman complejos con el tiosulfato que se destruyen por el calor dando precipitado negro de sulfuro ( $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ), al calentar, aparece antes el precipitado rojo del antimonio que el negro.

Hemos calculado la máxima cantidad de catión que puede estar presente con el antimonio sin impedir la apreciación de la reacción. Para ello hemos procedido de la siguiente manera: A una cantidad fija de antimonio (0,5 mg.) se fueron añadiendo cantidades cada vez mayores del catión interferente hasta que la reacción fue negativa. En las tablas 10 a la 17 se consignan los resultados obtenidos.

TABLA 10

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $As^{3+}$ .  
(Se utilizan soluciones de tricloruro de arsénico).

mg de antimonio	mg de $As^{3+}$	Resultados de la reacción
0,5	0,5	Reacción positiva.
0,5	1,5	Reacción positiva.
0,5	3	Reacción positiva.
0,5	7	Reacción positiva.
0,5	10	Reacción positiva.
0,5	20	Reacción positiva.
0,5	20,5	Reacción negativa

**Proporción límite.**—Se puede reconocer antimonio en presencia de 40 veces la cantidad de  $\text{As}^{5+}$ .

TABLA 11

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{As}^{5+}$ .  
(Se emplean soluciones de arseniato sódico).

mg. de antimonio	mg. de $\text{As}^{5+}$	Resultados de la reacción
0,5	0,5	Reacción positiva.
0,5	1,5	Reacción negativa.
0,5	3	Reacción positiva
0,5	7	Reacción positiva
0,5	10	Reacción positiva
0,5	20	Reacción positiva
0,5	30	Reacción positiva
0,5	40	Reacción positiva
0,5	40,5	Reacción negativa

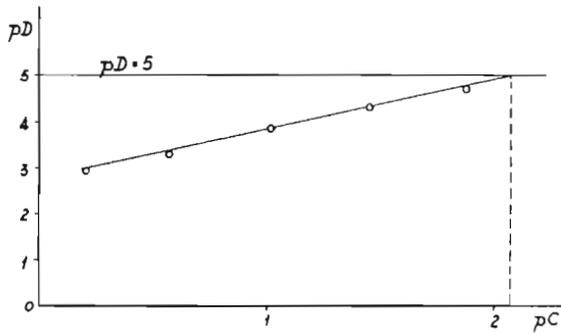
**Proporción límite.**—Se puede reconocer antimonio en presencia de 80 veces la cantidad de  $\text{As}^{5+}$ .

**Variación de la sensibilidad en función de la cantidad de catión extraño.**—Se ha indicado antes que la presencia de algunos cationes disminuyen la sensibilidad. En las gráficas 1 y 2 se expresa esta variación en presencia de  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$ , respectivamente.

En ordenadas figura la sensibilidad expresada en pD y en abscisas la concentración de catión extraño en pC (inverso del logaritmo de la concentración expresada en normalidad).

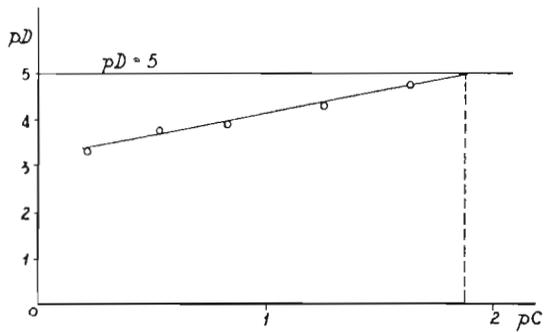
La línea horizontal con valor constantes ( $\text{pD} = 5$  para este caso) representa el límite de identificación. El punto de intersección de la línea que expresa la variación de la sensibilidad con la horizontal señala la concentración máxima de catión extraño que no afecta la sensibilidad.

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $As^{3+}$  —



— Figura 1 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $As^{5+}$  —



— Figura 2 —

TABLA 12

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Mo}^{6+}$ .  
(Se emplean soluciones de molibdato amónico).

mg. de antimonio	mg. de $\text{Mo}^{6+}$	Resultados de la reacción
0,5	7	Reacción positiva
0,5	10	Reacción positiva
0,5	20	Reacción positiva
0,5	30	Reacción positiva
0,5	40	Reacción positiva
0,5	47	Reacción positiva
0,5	47,5	Reacción negativa.

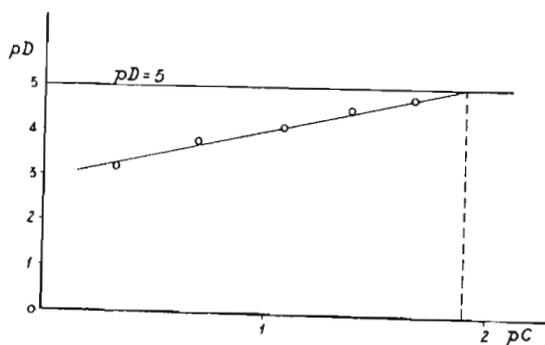
**Proporción límite.**—La reacción permite apreciar antimonio en presencia de 94 veces la cantidad de  $\text{Mo}^{6+}$ .

TABLA 13

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Ag}^+$ .  
(Se emplean soluciones de nitrato de plata).

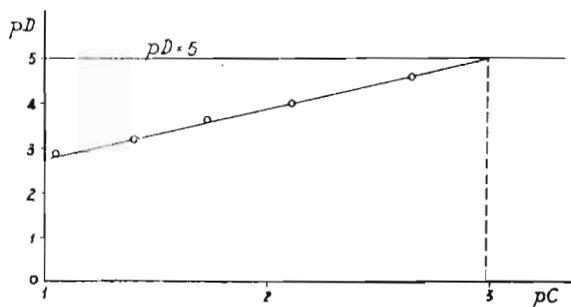
mg. de antimonio	mg. de $\text{Ag}^+$	Resultados de la reacción
0,5	0,5	Reacción positiva
0,5	1,5	Reacción positiva
0,5	3	Reacción positiva
0,5	4	Reacción positiva
0,5	4,5	Reacción negativa. Aparece el precipitado negro sin pasar por el rojo.

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $\text{Mo}^{6+}$  —



— Figura 3 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $\text{As}^{3+}$  —



— Figura 4 —

**Proporción límite.**—Se puede reconocer antimonio en presencia de ocho veces la cantidad de  $\text{Ag}^+$ .

En las gráficas 3 y 4 se expresa la variación de la sensibilidad en función de las concentraciones de  $\text{Mo}^{6+}$  y de  $\text{Ag}^+$ , respectivamente.

TABLA 14

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Hg}_2^{2+}$ .  
(Se emplean soluciones de nitrato mercurioso).

mg. de antimonio	mg de $\text{Hg}_2^{2+}$	Resultados de la reacción
0,5	0,5	Reacción positiva
0,5	1,5	Reacción positiva
0,5	2	Reacción positiva
0,5	2,5	Reacción negativa. Precipitado negro sin pasar por rojo.

**Proporción límite.**—Se puede reconocer antimonio en presencia de cuatro veces la cantidad de  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

TABLA 15

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Bi}^{3+}$ .  
(Se emplean soluciones de nitrato de bismuto).

mg. de antimonio	mg. de $\text{Bi}^{3+}$	Resultados de la reacción
0,5	0,5	Reacción positiva.
0,5	1,5	Reacción positiva.
0,5	3	Reacción positiva.
0,5	7	Reacción positiva.
0,5	10	Reacción positiva.
0,5	20	Reacción positiva.
0,5	20,5	Reacción negativa. Precipitado negro.

**Proporción límite.**—Se puede reconocer antimonio en presencia de 40 veces la cantidad de  $\text{Bi}^{3+}$ .

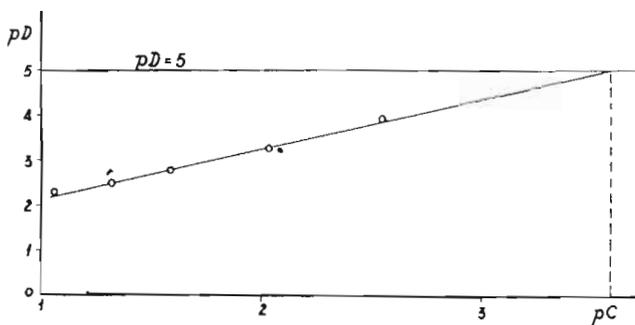
En las gráficas 5 y 6 se indican las variaciones correspondientes de la sensibilidad.

TABLA 16

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ .  
(Se emplean soluciones de sulfato de cobre).

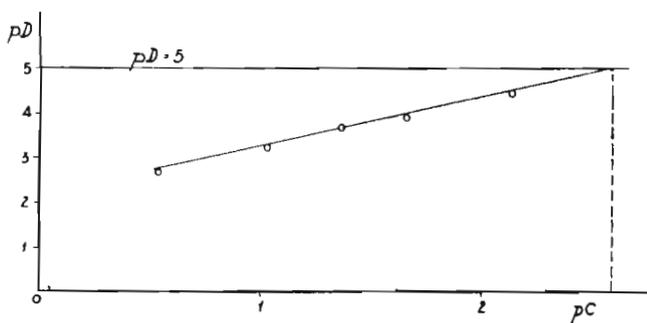
mg de antimonio	mg. de $\text{Cu}^{2+}$	Resultados de la reacción
0,5	0,5	Reacción positiva.
0,5	1,5	Reacción positiva.
0,5	3	Reacción positiva.
0,5	7	Reacción positiva.
0,5	7,5	Reacción positiva.
0,5	8	Reacción negativa. Aparece el precipitado negro sin pasar por el rojo.

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $Hg_2^{2+}$  —



— Figura 5 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $Bi^{3+}$  —



— Figura 6 —

**Proporción límite.**—Se puede reconocer antimonio en presencia de quince veces la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$ .

TABLA 17

Sensibilidad a la reacción en presencia de  $\text{Hg}^{2+}$ .  
(Se emplean soluciones de nitrato mercúrico).

mg. de antimonio	mg. de $\text{Hg}^{2+}$	Resultados de la reacción
0,5	0,5	Reacción positiva.
0,5	1,5	Reacción positiva.
0,5	3	Reacción positiva.
0,5	7	Reacción positiva.
0,5	10	Reacción positiva.
0,5	10,5	Reacción negativa. Precipitado negro.

**Proporción límite.**—Se puede reconocer antimonio en presencia de 20 veces la cantidad de  $\text{Hg}^{2+}$ .

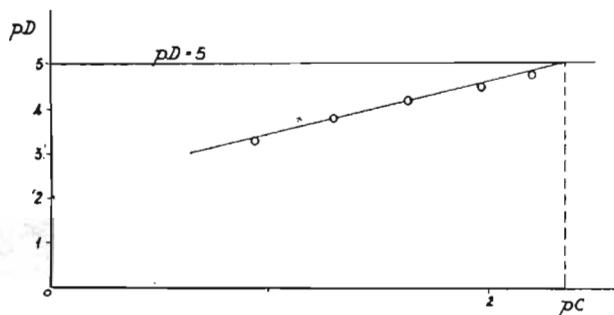
En las gráficas 7 y 8 se expresa la variación de la sensibilidad.

**Aplicaciones.**—Se ha empleado con éxito la reacción descrita, para la investigación cualitativa del antimonio en problemas de tipo docente y aplicado.

Los siguientes problemas han sido propuestos para los alumnos de la cátedra, siendo en todos positivo el reconocimiento del antimonio.

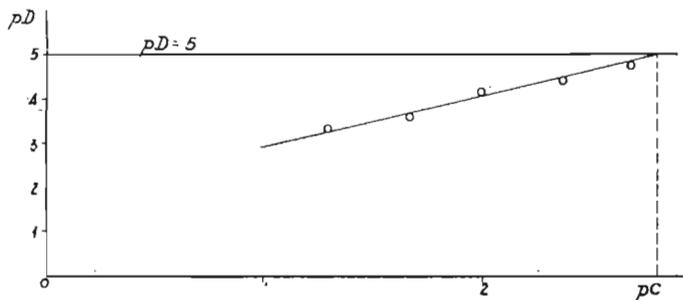
- 1.— $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .
- 2.— $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .
- 3.— $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ .
- 4.— $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .
- 5.— $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .
- 6.— $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Z}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  —



— Figura 7 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del antimonio con la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  —



— Figura 8 —

En los problemas 4, 5 y 6 el contenido de antimonio con relación a los demás iones era 1/2, 1/3 y 1/4 respectivamente.

Se ha investigado también el antimonio en los siguientes metales blancos y antifricción, cuya composición se indica a continuación:

N.º 1		N.º 2	
Sb	6,07 %	Sn	78,30 %
Sn	21,47 %	Sb	13,00 %
		Cu	8,56 %

N.º 3		N.º 4	
Pb	75,00 %	Sb	13,41 %
Sn	9,30 %	Sn	11,73 %
Sb	14,00 %	Cu	1,70 %
Cu	0,98 %	Zn	trazas

El ataque de la muestra ha sido realizado según la técnica propuesta por E. Gárate y M. T. Gárate<sup>10</sup>: Se toman alrededor de 0,250 gr. de muestra en virutas finas y desengrasadas. Se añaden 5 ml de agua, 10 a 15 gotas de FH y 5 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  1,2 (1:1), y se calienta hasta ataque total. No debe quedar residuo. En esta solución se identifican todos los iones.

La precipitación del antimonio es total, lo que sugiere una posibilidad de separación cuantitativa.

#### ENSAYO ESPECIFICO PARA LA INVESTIGACION DEL CATION DE URANILO

Aparte de los métodos físicos de detección (radioactividad, fluorescencia), el catión uranilo carece de reacciones químicas específicas. Los ensayos clásicos con ferrocianuro potásico u oxina son muy poco selectivos por los numerosos iones interferentes.

Recientemente han sido propuestas dos nuevas reacciones para este catión, ambas recogidas en la última edición del "Spot

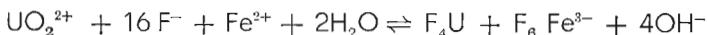
Test" F. Feigl<sup>71</sup>. El primero se fundamenta en la formación de un precipitado pardo de un probable uranato de oxina en medio alcalino. Ha sido propuesto por A. de Sousa<sup>72</sup> y exige la previa separación del uranio al estado de complejo con el anión carbonato. Esta reacción figura en la "Marcha analítica sin precipitación de sulfuros" de S. Arribas<sup>73</sup> y se encuentran con ella buenos resultados cuando el catión uranilo está sólo en los extractos sódicos, pero la presencia de molibdatos, vanadatos y wolframatos que, de estar presentes, también pasan a dicho extracto sódico, hacen la reacción insegura.

F. Lucena-Conde y L. Prat<sup>73</sup> investigan el catión uranilo reduciéndole previamente a  $U^{4+}$  con amalgama de cinc, posterior tratamiento de la sal uranosa con un exceso de sal férrica y reconocimiento del ión ferroso formado con ortofenantrolina o dimetilgloxima. La selectividad de esta reacción se mejora en presencia de una sal de torio y fluoruro amónico con lo que se obtiene un precipitado de fluoruro uranoso y fluoruro de torio, sobre el que, una vez separado, se verifica la reacción como se ha indicado.

El ensayo que proponemos está basado también en la precipitación de  $F_4U$ , de color verde claro, pero sin reducción previa del catión uranilo con amalgama, sino que se obtiene tratando directamente el problema ácido con  $FNH_4$ , AEDT y sal de Mohr.

La precipitación ya se obtiene sin necesidad de AEDT como consecuencia del incremento del poder reductor del ión ferroso en presencia del anión fluoruro por formación del complejo fluorado del catión férrico por una parte, y del aumento del poder oxidante del catión uranilo por precipitación del  $F_4U$ .

La reacción es la siguiente:



En presencia de AEDT la reacción transcurre más rápida, mejorando la selectividad y la sensibilidad de la reacción, porque impide la precipitación de otros fluoruros y contribuye a aumentar el poder reductor del ión ferroso por formar el AEDT complejo más perfecto al pH del ensayo con el ión férrico que con el ferroso.

En estas condiciones, la reacción es prácticamente específica, aunque no tan sensible como la descrita por Lucena y Prat.

**Procedimiento operatorio.**—Se añade a un ml de problema neutro una gota de ClH concentrado, 10 de AEDT al 5 por 100, 6 de FNH<sub>4</sub> 2,5N, 6 de SO<sub>4</sub>Fe 0,5N, y se calienta al baño de agua durante unos minutos. En presencia de U<sup>6+</sup> aparece inmediatamente, o bien después de calentar durante algún tiempo, un precipitado verde y se aprecia mejor después de centrifugar.

**Sensibilidad de la reacción.**—Se ha hallado operando con soluciones puras de nitrato de uranilo que contenían 10 mg. de ión metálico por ml.

Los resultados obtenidos se consignan en la tabla 18.

TABLA 18

mg. de U <sup>6+</sup>	Resultados de la reacción
0,5	Reacción positiva
0,25	Reacción positiva
0,2	Reacción positiva
0,1	Reacción negativa.

En ella vemos que el límite de identificación corresponde a 200 p. p. m. equivalentes a un pD = 3,7

$$D = 1 : \frac{106}{200} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$pD = 3,7$$

Los cationes As<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup> y V<sup>5+</sup>, disminuyen la sensibilidad. Hemos calculado la máxima cantidad de estos cationes que pueden estar presentes sin impedir la apreciación de la reacción, añadiendo a una cantidad fija de U<sup>6+</sup> (0,5 mg.) cantidades cada vez mayores de catión interferente hasta que la reacción fue ne-

gativa. Realizamos al mismo tiempo un ensayo en las mismas condiciones con el catión interferente sólo, pues en algunos casos, como ocurre con el  $\text{As}^{5+}$ , aparece un precipitado verde que, aunque más oscuro y voluminoso que el del  $\text{F}_4\text{U}$ , puede inducir a error.

Los resultados obtenidos se exponen en las tablas 19 y la 22.

TABLA 19

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{As}^{5+}$ .  
(Se utilizan soluciones de arseniato sódico).

mg. de $\text{U}^{6+}$	mg. de $\text{As}^{5+}$	Resultados de la reacción
0,5	1,5	Reacción positiva
0,5	2,5	Reacción positiva
0,5	3,5	Reacción positiva
0,5	4,5	Reacción positiva
0,5	5	Reacción negativa. Precipitado verde voluminoso y más oscuro que el del $\text{F}_4\text{U}$ .

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $\text{U}^{6+}$  en presencia de nueve veces la cantidad de  $\text{As}^{5+}$ .

En la gráfica 9 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $\text{As}^{5+}$ .

TABLA 20

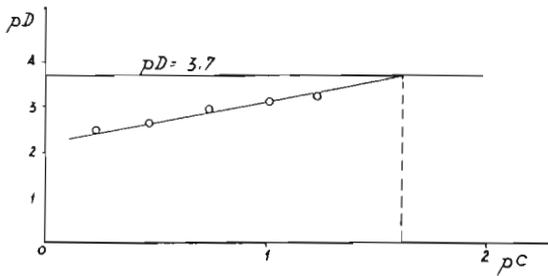
Sensibilidad de la reacción en presencia de  $W^{6+}$ .  
(Se han empleado soluciones de wolframato sódico).

mg. de $U^{6+}$	mg. de $W^{6+}$	Resultados de la reacción
0,5	1	Reacción positiva
0,5	4	Reacción positiva
0,5	8	Reacción positiva
0,5	12	Reacción positiva
0,5	16	Reacción positiva
0,5	20	Reacción positiva
0,5	20,5	Reacción negativa. No aparece el precipitado verde y sí uno pequeño gris.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $U^{6+}$  en presencia de cuarenta veces la cantidad de  $W^{6+}$ .

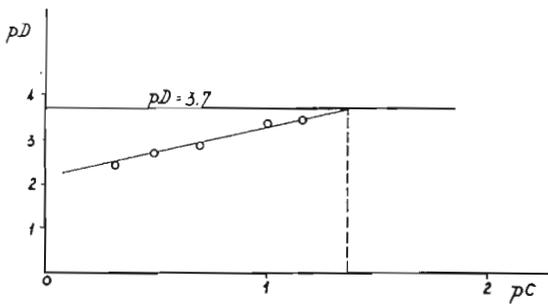
En la gráfica 10 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $W^{6+}$ .

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación de  $U^{6+}$  con la concentración de  $As^{5+}$  —



— Figura 9 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación de  $U^{6+}$  con la concentración de  $W^{6+}$  —



— Figura 10 —

TABLA 21

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Mo}^{6+}$ .  
(Se han empleado soluciones de molibdato amónico).

mg. de $\text{U}^{6+}$	mg. de $\text{Mo}^{6+}$	Resultados de la reacción
0,5	1	Reacción positiva
0,5	2	Reacción positiva
0,5	4	Reacción positiva
0,5	6	Reacción positiva
0,5	8	Reacción positiva
0,5	10	Reacción positiva
0,5	12	Reacción positiva
0,5	12,5	Reacción negativa. Precipitado pardo.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $\text{U}^{6+}$  en presencia de 24 veces la cantidad de  $\text{Mo}^{6+}$ .

En la gráfica 11 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $\text{Mo}^{6+}$ .

TABLA 22

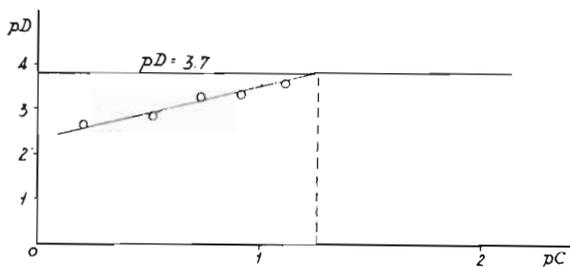
Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{V}^{5+}$ .  
(Se han empleado soluciones de vanadato amónico).

mg. de $\text{U}^{6+}$	mg. de $\text{V}^{5+}$	Resultados de la reacción
0,5	1	Reacción positiva
0,5	2	Reacción positiva.
0,5	2,5	Reacción negativa. No aparece el precipitado verde.

**Proporción límite.**—Se aprecia  $\text{U}^{6+}$  en presencia de cuatro veces la cantidad de  $\text{V}^{5+}$ .

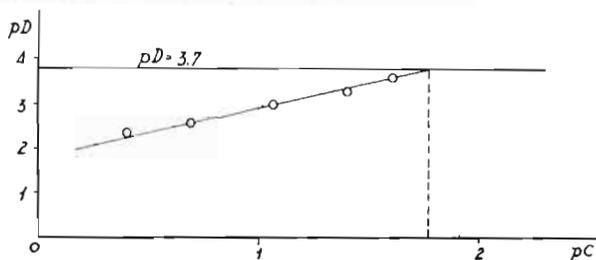
En la gráfica 12 se expresa la variación correspondiente de la sensibilidad.

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación de  $U^{6+}$  con la concentración de  $Mo^{6+}$  —



— Figura 11 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $U^{6+}$  con la concentración de  $V^{5+}$  —



— Figura 12 —

**Aplicaciones.**—En los problemas que indicamos a continuación ha sido reconocido el catión uranilo, con buenos resultados mediante el procedimiento que hemos descrito anteriormente:

- 1.— $U^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ .
- 2.— $U^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$ .
- 3.— $U^{6+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ .
- 4.— $U^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ .
- 5.— $U^{6+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ .
- 6.— $U^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .

En los problemas números 5 y 6 la cantidad de  $U^{6+}$  era, respectivamente, la mitad y la cuarta parte del contenido de los otros cationes.

#### MEJORAMIENTO DE LA SELECTIVIDAD DE LA REACCION DE IDENTIFICACION DEL MAGNESIO CON AMARILLO DE TITANO

La formación de una laca coloreada, de intenso color rojo vivo, por absorción del  $Mg(OH)_2$  del colorante amarillo de titanio, amarillo de tiazol o amarillo de Clayton (sal sódica del sulfonato de dihidrotio-p-toluidina-sulfo-p-diazoamino-dehidro-toluidina) es uno de los ensayos de identificación del  $Mg^{2+}$  más empleados. El segundo "Report" de la Comisión internacional de nuevos reactivos y reacciones analíticas<sup>14</sup>, le recomienda.

Aunque la sensibilidad es buena ( $D = 10^{-6}$  según el "Report" citado), la reacción es poco selectiva, porque deben estar ausentes, además de las sales amónicas, que impiden la precipitación del  $Mg(OH)_2$ , todos los cationes que precipitan con el hidróxido sódico necesario para la formación del  $Mg(OH)_3$ .

Charlot<sup>15</sup> evita la mayor parte de las interferencias operando en presencia de AEDT. Sin embargo, emplea un procedimiento operatorio que, a nuestro juicio, presenta los inconvenientes de utilizar una disolución excesivamente concentrada de NaOH y otra saturada de nitrato de bario para impedir que el  $Mg^{2+}$  forme complejo con el AEDT.

Una excesiva alcalinidad favorece la carbonatación del hidróxido y, en consecuencia, la precipitación del carbonato de bario, el que también absorbe el colorante dando color rojo que interfiere seriamente. Si no se regulan muy bien las concentraciones de AEDT y de  $Ba^{2+}$ , puede ocurrir que el segundo retenga todo o la mayor parte del agente complejante, con lo que no se evita la precipitación de hidróxidos interferentes.

Mejores resultados se obtienen con el siguiente procedimiento que proponemos.

**Procedimiento.**—Al problema, neutro o ácido, en tubo de ensayo, se añade doble volumen de AEDT al 5 por 100, dos gotas de amarillo de titanio (solución alcohólica al 0,1 por 100), NaOH 2N hasta alcalinidad y se calienta suavemente al baño maría no más de un minuto. Un precipitado rojo brillante indica  $Mg^{2+}$ .

**Sensibilidad.**—Disminuye en presencia de AEDT, desde 1,5  $\gamma$ , equivalentes a un pD = 5,8 en ausencia de agente complejante hasta 50  $\gamma$  equivalentes a un pD = 4,3 utilizando AEDT.

En la tabla 23 se señalan los ensayos efectuados para hallar la sensibilidad.

TABLA 23

Se ha empleado una solución de  $Cl_2Mg$ .

mg. de $Mg^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	Reacción positiva
0,08	Reacción positiva.
0,05	Reacción positiva.
0,04	Reacción negativa. No aparece precipitado.

**Selectividad.**—Las interferencias producidas por el  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , y  $Hg^{2+}$  pueden eliminarse si se realiza el ensayo en presencia de AEDT. Sin embargo los cationes  $U^{6+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,

$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , y  $\text{Mn}^{2+}$  es preciso separarlos previamente, pues aún en presencia de AEDT perturbaban la reacción. La separación de la  $\text{Ag}^+$  y el  $\text{Hg}_2^{2+}$  puede hacerse con  $\text{Cl}^-$ . El resto de los cationes se precipitan con  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido, en presencia de una sal amónica para evitar la precipitación del hidróxido de magnesio. Si hay  $\text{Mn}^{2+}$  en el problema se añaden unas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En caso que haya sido necesaria la separación con  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido, debe calentarse la solución resultante para eliminar el exceso de  $\text{NH}_3$  que dificultaría la precipitación del  $\text{Mg}^{2+}$ .

Los resultados obtenidos en presencia de aquellos cationes cuya interferencia puede ser evitada por el AEDT, se consiguen en las tablas 24 a la 31.

TABLA 24

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Sr}^{2+}$ .  
(Se han empleado soluciones de cloruro de estroncio).

mg. de $\text{Mg}^{2+}$	mg. de $\text{Sr}^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva
0,1	0,5	Reacción positiva
0,1	1	Reacción positiva
0,1	1,5	Reacción positiva
0,1	2	Reacción negativa. No aparece precipitado.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $\text{Mg}^{2+}$  en presencia de quince veces la cantidad de  $\text{Sr}^{2+}$ .

En la gráfica 13 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$ .

TABLA 25

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $Ba^{2+}$ .  
(Se han empleado soluciones de cloruro de bario).

mg. de $Mg^{2+}$	mg. de $Ba^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva.
0,1	0,5	Reacción positiva.
0,1	1	Reacción positiva.
0,1	1,5	Reacción positiva.
0,1	2	Reacción negativa. No aparece precipitado.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $Mg^{2+}$  en presencia de quince veces la cantidad de  $Ba^{2+}$ .

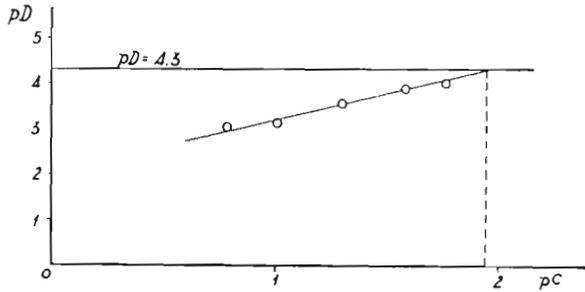
En la gráfica 14 se indica la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $Ba^{2+}$ .

TABLA 26

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $Ca^{2+}$ .  
(Se han empleado soluciones de cloruro de calcio).

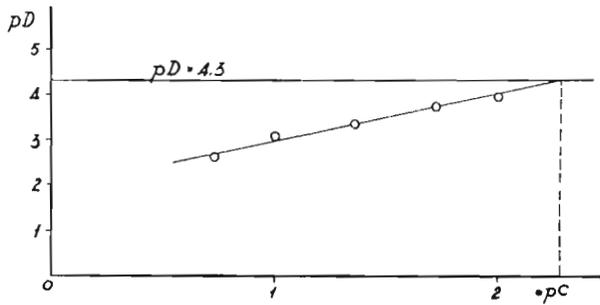
mg. de $Mg^{2+}$	mg. de $Ca^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva.
0,1	0,5	Reacción positiva.
0,1	1,5	Reacción positiva.
0,1	2,5	Reacción positiva.
0,1	3,5	Reacción positiva.
0,1	4,5	Reacción positiva.
0,1	5	Reacción positiva.
0,1	5,1	Reacción negativa. No aparece precipitado.

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Sr^{2+}$  —



— Figura 13 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Ba^{2+}$  —



— Figura 14 —

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $Mg^{2+}$  en presencia de 50 veces la cantidad de  $Ca^{2+}$ .

En la gráfica 15 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $Ca^{2+}$ .

TABLA 27

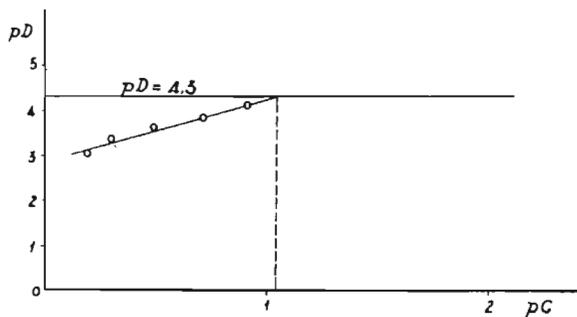
Sensibilidad de la reacción en presencia de  $Cu^{2+}$ .  
(Se han empleado soluciones de nitrato de cobre).

mg. de $Mg^{2+}$	mg. de $Cu^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva.
0,1	0,5	Reacción positiva.
0,1	1,5	Reacción positiva.
0,1	2,5	Reacción positiva.
0,1	3,5	Reacción positiva.
0,1	4	Reacción positiva.
0,1	4,5	Reacción negativa. No aparece precipitado.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $Mg^{2+}$  en presencia de cuarenta veces la cantidad de  $Cu^{2+}$ .

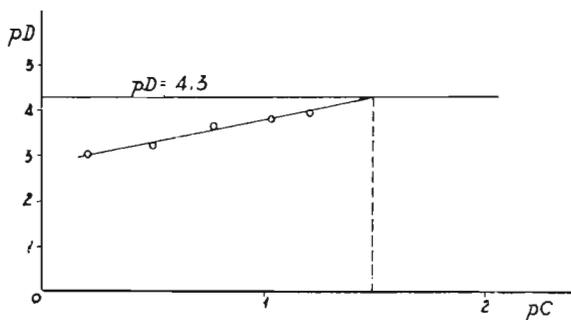
En la gráfica 16 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $Cu^{2+}$ .

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Ca^{2+}$  —



— Figura 15 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Cu^{2+}$  —



— Figura 16 —

TABLA 28

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Ni}^{2+}$ .  
(Se han empleado soluciones de nitrato de níquel).

mg de $\text{Mg}^{2+}$	mg de $\text{Ni}^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva.
0,1	0,5	Reacción positiva.
0,1	1	Reacción positiva.
0,1	1,5	Reacción positiva.
0,1	2	Reacción negativa. No aparece precipitado.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $\text{Mg}^{2+}$  en presencia de quince veces la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$ .

En la gráfica 17 se indica la variación correspondiente de la sensibilidad.

TABLA 29

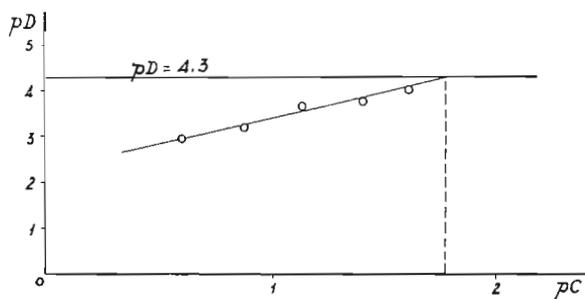
Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Co}^{2+}$ .  
(Se han empleado soluciones de nitrato de cobalto).

mg de $\text{Mg}^{2+}$	mg de $\text{Co}^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva.
0,1	0,5	Reacción positiva.
0,1	1	Reacción positiva.
0,1	1,5	Reacción positiva.
0,1	2	Reacción positiva.
0,1	2,5	Reacción negativa. No aparece precipitado.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $\text{Mg}^{2+}$  en presencia de veinte veces la cantidad de  $\text{Co}^{2+}$ .

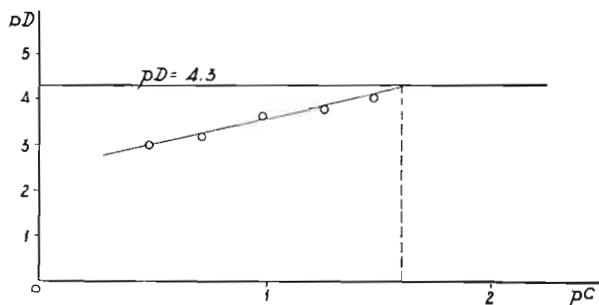
En la gráfica 18 se indica la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $\text{Co}^{2+}$ .

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Ni^{2+}$  —



— Figura 17 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Co^{2+}$  —



— Figura 18 —

TABLA 30

Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$ .  
(Se han empleado soluciones de nitrato de cadmio).

mg. de $\text{Mg}^{2+}$	mg. de $\text{Cd}^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva.
0,1	0,5	Reacción positiva.
0,1	1	Reacción positiva.
0,1	1,5	Reacción positiva.
0,1	2	Reacción negativa. No aparece precipitado.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $\text{Mg}^{2+}$  en presencia de quince veces la cantidad de  $\text{Cd}^{2+}$ .

En la gráfica 19 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$ .

TABLA 31

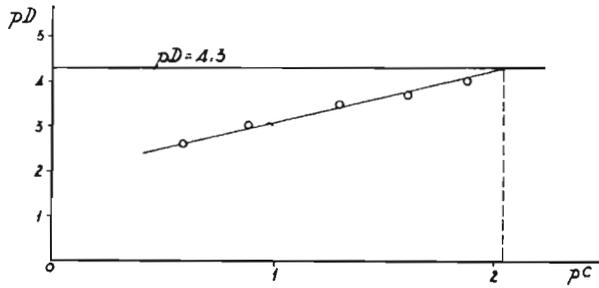
Sensibilidad de la reacción en presencia de  $\text{Hg}^{2+}$ .  
(Se ha empleado soluciones de nitrato mercúrico).

mg. de $\text{Mg}^{2+}$	mg. de $\text{Hg}^{2+}$	Resultados de la reacción
0,1	0,1	Reacción positiva.
0,1	0,5	Reacción positiva.
0,1	1	Reacción positiva.
0,1	1,5	Reacción negativa. Pequeño precipitado pardo.

**Proporción límite.**—Se aprecia el  $\text{Mg}^{2+}$  en presencia de diez veces su peso de  $\text{Hg}^{2+}$ .

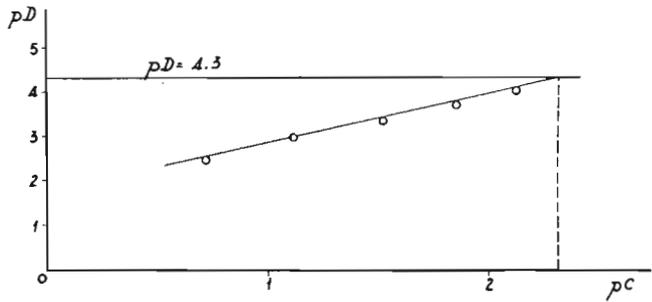
En la gráfica 20 se expresa la variación de la sensibilidad en función de la concentración de  $\text{Hg}^{2+}$ .

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación de  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Ca^{2+}$  —



— Figura 19 —

— Variación de la sensibilidad de la reacción de identificación del  $Mg^{2+}$  con la concentración de  $Hg^{2+}$  —



— Figura 20 —

**Aplicaciones.**—Mediante la reacción descrita anteriormente han sido resueltos los siguientes problemas con resultados plenamente satisfactorios.

- 1.— $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .
- 2.— $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .
- 3.— $Mg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ .
- 4.— $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ .

#### MEJORAMIENTO DE LA SELECTIVIDAD DE LAS REACCIONES DE IDENTIFICACION DEL CINCO CON LOS REACTIVOS DE MONTEQUI Y CON FERRICIANURO POTASICO EN PRESENCIA DE P-FENITIDINA

Una reacción muy usada para el reconocimiento del  $Zn^{2+}$ , es la ideada por Montequi. El ión  $(Hg(SCN)_4)^{2-}$  precipita con el cinc el  $Hg(SCN)_4 \cdot Zn$  de color blanco, y con el cobre  $Hg(SCN)_4 \cdot Cu \cdot H_2O$  de color verde. Ambas reacciones son poco sensibles, pero si ambos cationes están presentes, con mayor concentración el cinc, el mercuritocianato de cinc induce la precipitación del de cobre anhidro que es de color negro violáceo, obteniéndose al final de la reacción un color violeta más claro cuanto mayor sea la concentración de cinc. Esta reacción es sensible, pero está interferida, principalmente, por cantidades abundantes de cobre que produce un precipitado verde oscuro que perturba fuertemente.

Para eliminar la interferencia producida por el cobre proponemos realizar el ensayo añadiendo al problema doble volumen de AEDT, y sobre esta solución los reactivos A y B de Montequi y  $SO_4H_2$  diluido. Se aprecia el cinc en presencia de ocho veces la cantidad de cobre.

Otra reacción, sensible también, para el reconocimiento del cinc es la que tiene lugar al tratar el problema con ferricianuro potásico y p-fenetidina. El ferricianuro oxida a la p-fenetidina originando un producto azul y reduciéndose a ferrocianuro. Ocuire igual con o-tolidina, o-dianisidina,  $\alpha$ -naftiamina y dimetilpara-fenilenodiamina. Esta reacción es muy lenta e incompleta, pero si está presente el catión cinc, precipita  $Fe(CN)_6 \cdot Zn_2$  con el ferro-

cianuro que se forma lo que además de aumentar la velocidad de la reacción, mejora su sensibilidad por una intensificación del color azul al ser adsorbido el sistema redox ferricianuro-p-fenetidina por el precipitado en un fenómeno típico de "oxiadsorción"<sup>66</sup>.

La reacción, aunque sensible, no es selectiva pues la interfieren todos aquellos cationes que den un precipitado con el ferro o ferricianuro.

Hemos intentado mejorar la selectividad de esta reacción, para poder efectuarla sin hacer separaciones previas, trabajando en presencia de AEDT. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios porque la cantidad de AEDT necesaria para complejar los cationes interferentes hace negativa la reacción del cinc.

Ensayamos otro método, que a continuación exponemos, y que permite reconocer el cinc en presencia de todos los cationes excepto  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , consistente en tratar los precipitados obtenidos con los reactivos con hidróxido sódico, con lo que el  $\text{Zn}^{2+}$  pasa a la solución alcalina.

**Procedimiento.**—Sobre el problema se añade una gota de ferricianuro potásico al 2 por 100, una gota de clorhidrato de p-fenetidina en solución acuosa al 1 por 100, NaOH 2N y se centrifuga el posible precipitado insoluble. El líquido claro se acidula con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido. En presencia de cinc, aparece un precipitado azul intenso.

Si en el problema existen  $\text{VO}_3^-$  o  $\text{Cu}^{2+}$ , en lugar del precipitado azul, aparece un color violeta intenso, aún en ausencia de cinc, lo que impide apreciar el precipitado azul.

El  $\text{Sn}^{2+}$  actúa de reductor sobre la p-fenetidina y el precipitado que se obtiene, cuando este catión está presente, es blanco en lugar de azul.

**Sensibilidad.**—Se ha hallado la sensibilidad de esta reacción trabajando con soluciones puras de nitrato de cinc que contenían 10 mg. de ión metálico por ml de solución. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 32.

TABLA 32

mg. de Zn <sup>2+</sup>	Resultados de la reacción
0,5	Reacción positiva.
0,3	Reacción positiva.
0,1	Reacción positiva.
0,08	Reacción negativa. Color violeta débil.

De acuerdo con los datos de la tabla 32 el límite de identificación corresponde a 100 p. p. m. equivalentes a un  $pD = 4$ .

$$D = 1 : \frac{10^6 \cdot 1}{100} = 10^{-4}$$

$$pD = 4$$

#### V.—MARCHA ANALITICA DE CATIONES UTILIZANDO AEDT Y SIN EMPLEO DEL SH<sub>2</sub>

En la introducción de esta Memoria hemos indicado que una de las finalidades que perseguimos en la misma es la elaboración de una marcha analítica de cationes en la que no se emplee el SH<sub>2</sub>, y también se ha hecho constar que en la bibliografía no aparece ni una sola tentativa amplia sobre este aspecto.

Sin duda esta falta de antecedentes se debe al hecho que no es fácil elaborar un esquema de resultados prácticos satisfactorios, aunque idealmente pueden hacerse muchos. La máxima dificultad estriba en que los complejos de la mayoría de los cationes son muy perfectos en medio alcalino, en que las constantes de estabilidad de los mismos no suelen diferir mucho, por lo que son lentas e incompletas las reacciones de desplazamiento o de precipitación.

Por otra parte, hemos podido comprobar, a lo largo de nuestras experiencias, que los distintos cationes se comportan, a

veces, de una manera muy distinta cuando se encuentran solos que cuando están acompañados de otros, lo que aumenta las dificultades de separación en grupos definidos.

Tras numerosas tentativas de esquemas de separación y reconocimiento, hemos establecido, finalmente, la marcha sistemática que exponemos y comentamos en esta parte de la tesis para los cationes que se indican y con la que hemos obtenido buenos resultados en los problemas realizados con la misma.

Para la elaboración de la citada marcha nos hemos servido fundamentalmente de los datos proporcionados en la parte III de esta Memoria respecto a la acción de los reactivos generales estudiados sobre los cationes.

Para seguir el curso lógico de los razonamientos establecidos, resumimos, a continuación los resultados obtenidos con los citados reactivos generales.

#### 1. **Precipitan directamente con AEDT en medio ácido no muy fuerte:**

**Totalmente:**  $Mg^{2+}$ , si el pH se regula entre 3,5 a 4 y se añade un exceso grande de reactivo, y  $Hg_2^{2+}$  que se reduce a Hg metálico en frío. En caliente el mercurio precipitado reduce a la complexona oxidándose a  $Hg^{2+}$  que no precipita, disolviéndose, en consecuencia, el precipitado.

**Parcialmente:**  $Sb^{5+}$  (precipitado blanco) y  $Ag^+$  (precipitado gris, por reducción, sólo a ebullición). Los cationes  $UO_2^{2+}$  y  $Ce^{4+}$  dan una turbidez amarilla inicial que desaparece con exceso de AEDT.

#### 2. **Precipitan con $PO_4HNa_2$ en medio ácido débil (pH no inferior a 2):**

**Totalmente:**  $UO_2^{2+}$  y  $Be^{2+}$ .

**Parcialmente:**  $Ce^{4+}$  (es casi total en caliente).

El  $Cr^{3+}$  puede precipitar aquí, de una manera prácticamente total, si la precipitación se efectúa en frío y a acidez no muy elevada. Si se calienta mucho, parte forma el complejo violeta. Si la calefacción tiene lugar antes de añadir el fosfato, el complejo violeta se forma y no tiene lugar la precipitación del cromo.

### 3. Precipitación con $\text{NH}_4\text{OH}$ 2N:

**Totalmente:**  $\text{Sn}^{4+}$ .

**Parcialmente:**  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , y  $\text{Be}^{2+}$ .

El  $\text{Hg}_2^{2+}$  es precipitado parcialmente como Hg, pasando  $\text{Hg}^{2+}$  a la solución.

El  $\text{Cr}^{3+}$  precipita parcialmente si el complejo con AEDT se forma en frío; en caliente se origina el complejo estable de color violeta, que ya no precipita el hidróxido.

### 4. Precipitación con $\text{NaOH}$ 2N:

**Totalmente:**  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ .

**Parcialmente:**  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (éstos dos últimos casi totalmente). El  $\text{Hg}_2^{2+}$  sufre una dismutación.

### 5. Precipitación con $\text{SNa}_2$ en medio amoniacal:

**Totalmente:**  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ .

Los cationes  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  que inicialmente precipitan, al añadir exceso de sulfuro se disuelve el precipitado (formación de tiosales).

Si la precipitación con sulfuro sódico se efectúa en medio de  $\text{NaOH}$ , en lugar de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sólo precipitan totalmente los siguientes:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

A la vista de estos datos se pueden hacer muchos esquemas de separación. Tras de ensayar varios, se expone ampliamente el que nos ha dado mejores resultados.

Los alcalinotérreos, el  $\text{Pb}^{2+}$ , la  $\text{Ag}^+$ , el  $\text{Hg}_2^{2+}$  y el  $\text{Tl}^+$ , conviene separarlos como se hace clásicamente: los primeros al estado de sulfatos, junto con el plomo, y los demás precipitándoles con  $\text{ClH}$ .

Los alcalinos se investigan directamente del problema.

Entonces, quedan por separar y reconocer los siguientes cationes:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . En medio ácido no muy fuerte en presencia de

un exceso de AEDT en caliente precipitan con  $\text{PO}_4\text{HN}_2$ :  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  (el último sólo parcialmente, o bien no precipita nada si ha formado el complejo violeta).

Tratando el precipitado anterior con NaOH se separa el berilio, que se reconoce por su reacción con la quinalizarina. El residuo se disuelve en ClH y en la disolución se reconocen en porciones independientes el uranilo con ferrocianuro o con FNH<sub>4</sub>,  $\text{Fe}^{2+}$  y AEDT, como se ha dicho en la parte IV.  $\text{Ce}^{4+}$  con ácido fosfomolibdico y  $\text{Cr}^{3+}$  con AEDT.

Al líquido procedente de separar los fosfatos, que contiene el resto de los cationes, en su mayoría formando complejos con el AEDT, se añade NaOH 2N y se calienta. Precipitan los hidróxidos de Fe, Mn, Ti, Zr, Th, Bi y Mg. (Si el antimonio es pentavalente puede precipitar aquí parcialmente, así como el  $\text{Cr}^{3+}$  que no lo haya hecho antes).

Se separa el precipitado, se disuelve en ClH y se identifica los cationes en partes independientes por sus reacciones particulares, como se indica más adelante.

Al líquido procedente de separar los hidróxidos, se añade  $\text{SNa}_2$  en exceso. Precipitan los sulfuros de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$  que se separan y se lavan. El precipitado se trata por ClH 2N en el que se disolverán los sulfuros de cambio, cinc y estaño, que se reconocen por sus reacciones en esta disolución.

El residuo de SCu se disuelve en  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido y caliente y se reconoce el catión.

El líquido resultante de la separación anterior contiene Al, Ni y Co formando complejo con el AEDT y Sb, As, Mo,  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en forma detiosales. Se añade  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  1M y precipita el SCo, que se separa se disuelve en agua regia y en la disolución se identifica el catión.

Al líquido resultante de separar el SCo se añade ClH diluido hasta acidez débil con lo que precipitan los sulfuros de As, Sb,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y Mo, que se separan. En la disolución se encuentran Ni y Al.

El precipitado de sulfuros se trata con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1) en caliente, disolviéndose los de As y Mo, que se identifican en la disolución por sus reacciones.

El resto del precipitado se trata por ClH (2:1), en el que se disuelven los sulfuros de Sb y Sn. En la disolución se identifican estos dos cationes.

El sulfuro de mercurio, que ha permanecido insoluble, se trata por agua regia y en la disolución se identifica el catión.

En el líquido que contiene Al y Ni y el Ca adicionado, el Al se encuentra ya desplazado de su complejo con el AEDT por el Ca y se reconoce fácilmente por su reacción con el aluminón. No así el Ni, el que todavía forma complejo como para no poder ser reconocido con la dimetilglioxima en medio amoniacal, por lo que es preciso la destrucción del AEDT. De todos los oxidantes ensayados, encontramos como más efectivo el hipoclorito sódico. Después de adicionar alrededor de un ml de ClONa en solución saturada, el reconocimiento del Ni es perfecto.

Tras estas consideraciones, los cationes quedan agrupados como sigue:

**Grupo primero.**—Cationes que precipitan con anión cloruro:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Tl}^+$ .

**Grupo segundo.**—Comprende los cationes que precipitan con anión sulfato:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Grupo tercero.**—Cationes que en medio ácido no muy fuerte y en presencia de AEDT precipitan con  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  (éste parcialmente).

**Grupo cuarto.**—Incluye los cationes que precipitan como hidróxidos con NaOH 2N en presencia de AEDT:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . (Si el antimonio es pentavalente puede precipitar aquí parcialmente, así como el  $\text{Cr}^{3+}$  que no lo haya hecho antes).

**Grupo quinto.**—Cationes que en medio alcalino y en presencia de AEDT precipitan con  $\text{SNa}_2$ :  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ .

**Grupo sexto.**—Abarca los cationes que están formando complejo con el AEDT:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  más los que están formando tiosales:  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ .

— MARCHA ANALITICA DE CATIONES UTILIZANDO AEDT Y SIN EMPLEO DE SH<sub>2</sub>

Grupo 1<sup>o</sup> - Cationes que precipitan con anión cloruro: Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>

Grupo 2<sup>o</sup> - Cationes que precipitan con anión sulfato: Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, y Ca<sup>2+</sup>

U<sup>6+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup> - Añadir AEDT + PO<sub>4</sub>HNO<sub>3</sub>

Ppdo: Grupo 3<sup>o</sup>  
Fosfatos de U<sup>6+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>.  
Tratar con NaOH s.N. Calentar -

Sol: Los demás cationes  
Añadir NaOH s.N + 1 golo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%. Calentar -

Ppdo: U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>  
Ce(OH)<sub>4</sub>  
Cr(OH)<sub>3</sub>  
Disolver en ClH e identificar los cationes en porciones independientes -

Sol: Be<sup>2+</sup>  
Reconocer el catión con quinizarina

Ppdo: Grupo 4<sup>o</sup>  
Fe(OH)<sub>3</sub>  
Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Zr(OH)<sub>4</sub>  
Th(OH)<sub>4</sub>  
Bi(OH)<sub>3</sub>  
Mg(OH)<sub>2</sub>  
Disolver en ClH e identificar los cationes en porciones independientes -

Ppdo: Grupo 5<sup>o</sup>  
SCd, STn, SCu, SSn  
Disolver en ClH<sub>2</sub>N

Sol: Grupos 5<sup>o</sup> y 6<sup>o</sup>  
Añadir SNa<sub>2</sub>

Ppdo: SCu  
Disolver en NO<sub>3</sub>H dil e identificar el catión

Sol: Sulfuros de Cd, Zn, Sn<sup>2+</sup> cationes -

Ppdo: SCo  
Disolver en agua regia e identificarlo -

Sol: Los demás cationes  
Añadir ClH dil hasta acidul -

Sol: Al Ni  
Reconocer Al con aluminon Ni con dimetilglicoximo después de des- truir el AEDT

Ppdo: Sulfuros de As, Sb, Sn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup> + NH<sub>4</sub>OH (1:1)

Sol: As y Mo  
Identificarlos

Ppdo: Sulfuros de Sb, Sn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> + ClH (2:1)

Sol: Sb y Sn<sup>2+</sup>  
Identificarlos -

Ppdo: SHg  
Disolverlo en agua regia e identificarlo

Sol: Sb y Sn<sup>2+</sup>  
Identificarlos -

## PROCEDIMIENTO OPERATORIO

Se toma un ml de problema ácido y se reconocen los cationes que precipitan como cloruros según la marcha de F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas<sup>66</sup>. El segundo grupo, o de los sulfatos, se resuelve según el método propuesto por S. Arribas, M. Alvarez Bartolomé y R. Moro<sup>35</sup>.

### Grupo tercero

1.—Al líquido que resulta de separar estos dos grupos se añade 1,5 ml de AEDT al 10 por 10 y diez gotas de  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$  cuidando que el pH, antes de añadir este reactivo, no sea inferior a 2. Si al ajustar el pH, aparece un precipitado de hidrólisis, no se hace caso del mismo y se continúa. Al añadir el  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$  y calentar, el precipitado debido a la hidrólisis, desaparece y permanece el de los fosfatos. Se calienta al baño de agua. Precipitarán los fosfatos de uranio, berilio, cerio y cromo. Se centrifuga. La solución contiene los cationes de los grupos siguientes.

2.—El precipitado obtenido con  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$  será blanco de  $(\text{PO}_4)_2\text{Be}_3$ , blanco amarillento de  $(\text{PO}_4)_4\text{Ce}_3$ , amarillo de  $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_3)_5$  y verde de  $\text{PO}_4\text{Cr}$ . Se lava un par de veces con agua caliente, se trata con  $\text{NaOH}$  2N y se calienta en baño de agua. El precipitado que aparece, se centrifuga y en la solución, se reconoce el  $\text{Be}^{2+}$  con quinalizarina.

El residuo se disuelve en  $\text{ClH}$  2N y en porciones independientes se reconocen: el  $\text{Cr}^{3+}$  por el color violeta intenso de su complejo con AEDT; el  $\text{UO}_2^{2+}$ , con ferrocianuro potásico o con  $\text{FNH}_4$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y AEDT como se ha dicho en la parte IV, y el  $\text{Ce}^{4+}$  con ácido fosfomolibdico.

### Grupo cuarto

1.—Al líquido que contiene el grupo cuarto y siguientes se añade  $\text{NaOH}$  2N hasta reacción francamente alcalina y se calienta en baño de agua hasta precipitación total. Conviene añadir

una gota de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3 por 100 para acelerar la precipitación del  $\text{Mn}^{2+}$  que de otra forma es muy lenta. Se centrifuga. El líquido claro constituye los grupos quinto y sexto. Precipitan los hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (pardo rojizo),  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (blancos); el  $\text{Mn}^{2+}$  (blancos); el  $\text{Mn}^{2+}$  precipita como  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (pardo oscuro). Se lava este precipitado con agua caliente y se disuelve en ácido clorhídrico concentrado. En porciones independientes de esta solución se reconocen:  $\text{Fe}^{3+}$  con tiocinato o ferrocianuro;  $\text{Ti}^{4+}$ , con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Zr}^{4+}$  con ácido p-dimetilamino-4-azo-fenilarsónico;  $\text{Th}^{4+}$  con solución saturada de  $\text{IO}_3\text{K}$  en acidez fuerte,  $\text{Bi}^{3+}$ , con iodocinconina;  $\text{Mg}^{2+}$ , con amarillo de titanio y AEDT, como se indica en la parte IV de esta memoria, y  $\text{Mn}^{2+}$  con bismuto sódico y AEDT.

### Grupo quinto

1.—El líquido procedente de separar el grupo cuarto se trata por  $\text{SNa}_2$ , recientemente preparado, hasta precipitación total, más diez gotas en exceso. Precipitan los sulfuros de cadmio (amarillo), cobre (negro), cinc (blanco), estannoso (amarillo sucio). Se separa el precipitado y la solución contiene el grupo sexto.

Se lava el precipitado con  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  y se trata por 1 ml de  $\text{ClH}$  2N con lo que se disuelven los sulfuros de cadmio, cinc y estaño. Se centrifuga.

2.—En la disolución se reconocen:  $\text{Sn}^{2+}$  por luminescencia o con  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ ; el  $\text{Zn}^{2+}$  por la reacción de Montequi y  $\text{Cd}^{2+}$  con  $\text{SNa}_2$  previa adición de  $\text{FNa}$  si es que existe  $\text{Sn}$ , para enmascararle e impedir su precipitación.

3.—El residuo de  $\text{SCu}$  se disuelve en  $\text{NO}_3\text{H}$  1:1 caliente, y en la disolución se identifica el cobre con amoníaco o con ferrocianuro.

### Grupo sexto

1.—Contiene  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  formando complejos con AEDT y  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en forma de tiosales. Se añaden ocho gotas de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  M y se calienta suavemente al baño de agua

Precipita SCo (negro) que es desplazado de su complejo. Se separa por centrifugación y se disuelve el precipitado en agua regia, reconociendo en la disolución el  $\text{Co}^{2+}$  por su reacción con AEDT y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio alcalino.

2.—Una vez separado el SCo, se añade a la disolución ClH 2N hasta acidez débil. Precipitan los sulfuros de As, Sb,  $\text{Sn}^{2+}$ , Mo y  $\text{Hg}^{2+}$ . Se centrifuga. En la disolución se encuentra Ni y Al.

Se trata el precipitado con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1 en caliente. Se disuelven los sulfuros de As y Mo. Se centrifuga.

3.—En la disolución amoniacal se reconocen en porciones independientes: As por precipitación por mixtura magnésiana y posterior identificación del  $\text{AsO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$  con nitrato de plata o por la reacción de Bettendorff, y el Mo con xantogenato, o con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  y SCNK.

4.—El precipitado que contiene los sulfuros de Sb, Sn y Hg, se trata por ClH (2:1) calentando suavemente. Se disuelven los dos primeros. Se centrifuga. En la disolución se reconocen: Sb por su reacción con  $\text{S}_2\text{O}_2\text{Na}_2$ , y Sn por luminiscencia o con  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ , previa reducción a  $\text{Sn}^{2+}$  con Fe metálico.

5.—El residuo de SHg se disuelve en agua regia y en la disolución se reconoce el Hg con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  o por su deposición sobre lámina de cobre.

6.—En el líquido procedente de 2 que contiene  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (como complejo con AEDT) y un exceso del  $\text{Ca}^{2+}$  añadido, se reconoce  $\text{Al}^{3+}$  por su reacción con aluminón.

Para conocer el  $\text{Ni}^{2+}$  se añade a una parte de la disolución unas veinte gotas de ClONa saturado y se hierve persistentemente, con lo que se destruye el AEDT. Es preciso eliminar también por ebullición prolongada el exceso de hipoclorito. Se pone amoniacal y se reconoce el  $\text{Ni}^{2+}$  con dimetilglioxima.

## VI.—CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Dado que las aplicaciones del AEDT al Análisis Químico Cualitativo Inorgánico han sido menos estudiadas que las

aplicaciones cuantitativas y que los datos encontrados en la bibliografía son confusos y, a veces contradictorios, particularmente en lo que se refiere al mejoramiento de las separaciones con reactivos generales, se aborda este estudio con intención de obtener datos concretos respecto a la acción de los reactivos generales más corrientes y poderlos utilizar en la consecución de una Marcha Analítica sistemática de Cationes, sin el empleo del  $\text{SH}_2$ , salvando esta laguna que se observa en la literatura.

2.<sup>a</sup> Se encuentra que el propio AEDT, en medio ácido no muy fuerte, actúa como agente precipitante, logrando la precipitación total, en las condiciones que se establecen en esta Memoria, de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Hg}_2^{2+}$ , y parcial del  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Ag}^+$ . No se ha visto, sin embargo, en ningún caso, la precipitación del  $\text{Zr}^{4+}$ , contrariamente a lo que afirman otros autores.

3.<sup>a</sup> Se estudia la acción del  $\text{PO}_4\text{HNa}_2$ , en presencia de AEDT en exceso, en medio alcalino fuerte de  $\text{NaOH}$ , en medio amoniacal y en medio ácido débil (pH no inferior a 2), frente a todos los cationes estables en dichos medios, resultando que en medio amoniacal precipitan totalmente  $\text{UO}_2^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ , y en medio ácido débil, además de los dos anteriores,  $\text{Be}^{2+}$ . El  $\text{Cr}^{3+}$  puede precipitar, más o menos totalmente, según las circunstancias.

Las diferencias de los resultados encontrados frente a los hallados por otros autores, particularmente por Cheng<sup>17</sup>, nos inducen a pensar que dichos resultados dependen fundamentalmente de las condiciones de trabajo y que una ligera variación de las mismas puede conducir a conclusiones diferentes, dada la gran dependencia de la estabilidad de los complejos de las variaciones de concentración, pH y exceso o no, de complejante, por lo que hemos dejado bien establecidas tanto en este ensayo como en los que siguen, nuestras condiciones de trabajo.

4.<sup>a</sup> Se ensaya la acción del  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N y concentrado, sobre 30 cationes, encontrando que en presencia de AEDT, con el reactivo 2N precipitan totalmente el  $\text{Sn}^{4+}$  y parcialmente  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Be}^{2+}$ . El  $\text{Hg}_2^{2+}$  es precipitado parcialmente como  $\text{Hg}$ , pasando  $\text{Hg}^{2+}$  a la solución. Con el reactivo concentrado (15 N), precipitan, además de los citados,  $\text{Sb}^{5+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  parcialmente.

También hay discrepancia en los resultados encontrados por nosotros con este reactivo y los antecedentes bibliográficos, como se hace constar en lugar oportuno de esta Memoria.

5.<sup>a</sup> Se investiga el comportamiento de los mismos 30 cationes cuando se encuentran en presencia de AEDT, con el NaOH 2N, resultando que:

a) Precipitan totalmente:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ .

b) Precipitan parcialmente:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (estos últimos casi totalmente). El  $\text{Hg}_2^{2+}$  sufre una dismutación.

También en este ensayo hay discordancia con los resultados encontrados en la bibliografía, lo que nos afirma más en lo dicho en la conclusión tercera.

6.<sup>a</sup> Se verifica un estudio amplio de la precipitación de sulfuros en presencia de AEDT en medio amoniacal y en soluciones de NaOH, separando en cada caso los precipitados obtenidos antes de adicionar, como reactivo precipitante, solución reciente de  $\text{SNa}_2$ . Se encuentra que precipitan los siguientes cationes:

a) En medio amoniacal:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{UO}_2^{2+}$ , todos ellos totalmente. Los cationes  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  que inicialmente precipitan, se disuelven en exceso de sulfuro (formación de tiosales).

b) En medio de NaOH: Sólo precipitan  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ .

Así mismo, los resultados de este ensayo son diferentes a los que consigna la bibliografía.

7.<sup>a</sup> Se ha estudiado el mejoramiento, con el AEDT, de la selectividad de algunas reacciones de precipitación de cationes con la intención de conseguir, en lo posible, la especificidad de las mismas. Se han escogido reacciones de precipitación por ser éstas las que dan mejor idea del contenido del catión que se investiga, como circunstancia preparativa para el análisis cuantitativo. Siguiendo estas directrices, hemos encontrado un ensayo **totalmente específico para el antimonio**, precipitando el catión, en presencia de AEDT, al estado de oxisulfuro con tiosulfato sódico.

Se calcula la sensibilidad de esta reacción en soluciones puras de  $\text{Cl}_3\text{Sb}$  y en presencia de los cationes  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , que aunque no interfieren esta reacción cuando existe AEDT, disminuyen la sensibilidad.

8.<sup>a</sup> Igualmente proponemos un ensayo específico para la investigación del catión uranilo. Añadiendo AEDT, la precipitación  $\text{UO}_2$  con  $\text{FNH}_4$  y sal de Mohr no viene interferida por ningún otro catión, y solamente  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{V}^{5+}$  disminuyen la sensibilidad. Se calcula ésta para soluciones puras de nitrato de uranilo y cuando existen los cationes citados.

9.<sup>a</sup> Teniendo en cuenta que el AEDT no impide la precipitación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , hemos estudiado el mejoramiento de la selectividad de la reacción fundada en la formación de una laca coloreada cuando dicho hidróxido se precipita en presencia de amarillo de titanio. En las condiciones operatorias propuestas, sólo pocos cationes interfieren la reacción. Se indica cómo se eliminan estas interferencias y se calcula la sensibilidad para soluciones puras de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  y en presencia de los cationes que pueden disminuirla.

10. Hemos intentado mejorar la selectividad de las reacciones del cinc con mercuritiocianato en presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Cu}^{2+}$  y de la precipitación con ferricianuro potásico en presencia de parafenitidina. En la primera hemos conseguido eliminar, mediante el AEDT, la fuerte interferencia producida por grandes cantidades de  $\text{Cu}^{2+}$ . En la segunda, no es posible el uso de AEDT porque la cantidad de éste necesaria para impedir las interferencias anulan la reacción. Sin embargo, se encontró otro método que permite reconocer el cinc en presencia de todos los cationes excepto  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{V}^{5+}$ . Se calcula la sensibilidad de este último ensayo.

11. Mediante un sistema nuevo, más sencillo e intuitivo que los precedentes, hemos representado gráficamente la variación de la sensibilidad en función de la concentración de catión extraño que puede disminuirla. Dichas gráficas indican de inmediato la cantidad máxima de catión extraño que no afecta la sensibilidad.

12. A partir de los datos encontrados en las partes III y IV de esta Memoria se idea, ensaya y consigue una nueva marcha analítica sistemática de cationes sin el empleo del  $\text{SH}_2$ . Además de los cationes llamados de investigación ordinaria, se separan y reconocen en la misma,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Mo}^{6-}$ . Esta marcha permite también diferenciar  $\text{Sn}^{2+}$  de  $\text{Sn}^{4+}$ , resultando como su ventaja más importante sobre la marcha clásica, aparte de la eliminación del  $\text{SH}_2$ , la rapidez en su manipulación.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) SCHWARZENBACH, KAMPITSCH Y STEINER. *Chim. Acta*, 28, 828 y 1.133. 1945.
- (2) SCHWARZENBACH, BIEDERMANN Y BAUGERTER.—*Ibid* 28, 811. (1946).
- (3) Id. *Ibid.* 30, 1.303. (1947).
- (4) SCHWARZENBACH Y BIEDERMANN.—*Ibid.* 31, 459. (1948).
- (5) SCHWARZENBACH Y BIEDERMANN.—*Chimia* (Suiza), 2, 56. (1948).
- (6) SCHWARZENBACH Y BIEDERMANN.—“*Die Kololexometrische titration*” Verlag Enke Stuttgart (1955). Edición española de la tercera alemana. Edt Atlas. Madrid.
- (7) WELCHER.—“*The analytical uses of ethylenediamine tetracetic acid*”. Edt. Van Nostrand Company INC. (1958).
- (8) FLASCHKA.—“*EDTA titrations an introduction to the theory and practice*”. Edt. Pergamon. Press LTD (1959).
- (9) BERMEJO Y PRIETO BOUZA.—“*Aplicaciones analíticas del AEDT y similares*”. Imp. del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela (1960).
- (10) R. PRIBIL.—*Collection Zechoslov. Chem. Komunss.*, 16, 542. (1941)
- (11) R. PRIBIL Y M. MALAT.—*Chem. Listy*, 44, 97. (1950).
- (12) R. PRIBIL.—*Chem. Listy*, 45, 57-62. (1951).
- (13) BERMEJO Y PRIETO BOUZA.—*Op. cit.* pág. 123.
- (14) H. FLASCHKA.—*Chemist-Analyst*, 44 (2), 1955.
- (15) C. GOLDBERG.—*Chemist-Analyst*, 43, 95. (1954).
- (16) CHARLOT. “*Analyse qualitative rapide des cations et des anions*”. tercera edc., Edt. Dunond., París. (1961)., pág. 11.
- (17) K. L. CHENG.—*Anal. Chem.*, 33, 783. (1961).
- (18) K. L. CHENG.—*Anal. Chem.*, 27, 1594. (1955).
- (19) W. HOYLE, I. P. Sanderson y T. S. West.—*Anal. Chim. Acta*, 26, 290-300. (1962).
- (20) V. I. KUZNETSOV.—*Zhur. Anal. Khim.*, 10, 276. (1955).
- (21) J. S. FRITZ Y E. C. BRADFORD.—*Anal. Chem.*, 30, 1.021. (1958).
- (22) J. DOLEZAL Y P. BERAN.—*Chem. Listy*, 48, 618. (1954).
- (23) S. B. SMITH Y J. M. SHUTE.—*J. Chem. Educ.*, 32, 380. (1955).
- (24) K. L. CHENG.—*Anal. Chem.*, 26, 1.038. (1954).
- (25) R. F. WILSON Y L. E. WILSON. *Anal. Chem.*, 28, 93. (1956)
- (26) A. M. LUKIN Y G. B. ZAVARICHINA.—*Zhur. Anal. Khim.* 11, 393. (1956); *Z. Anal. Chem.*, 156, 133. (1957).

- (27) A. K. MAJUNDAR, J. B. CHWDHURY.—*Anal. Chim. Acta*, 15, 105 (1956).
- (28) H. C. BODE.—*Anal. Chem.*, 26, 143-82, (1954).
- (29) H. Z. BODE.—*Anal. Chem.*, 27, 90-144, (1955).
- (30) K. L. CHENG, BRCY, S. W. MELSTED.—*Anal. Chem.*, 27, 24, (1955).
- (31) CHARLOT.—*op. cit.*, pág. 22.
- (32) M. THEIS.—*Z. Anal. Chem.*, 144, 192, (1955).
- (33) H. H. WILLAR, E. L. MARTIN Y R. L. FELTHAN. "Colorimetric determination of vanadium (V) and its separation from copper (Use of cupferon)": *Anal. Chem.*, 25, 1863, (1953).
- (34) V. VASAK Y V. SEDIVEC.—*Collection Zcechoslov. Chem. Communs.*, 15, 1.076, (1950).
- (35) H. WANNTORP Y A. DYFVERMAN.—*Ark. Kemi* (Stokh.), 9, 7, (1956). en *Z. Anal. Chem.*, 157, 396, (1957).
- (36) E. E. BYRN Y J. H. ROBERTSON. *Anal. Chem.*, 26, 1.605, (1954).
- (37) ALMASSY Y M. VIGVARI. *Magyar Kém. Foly.*, 62, 332, (1956).
- (38) R. PRIBIL Y V. SEDLAR.—*Chem. Listy*, 44, 200, (1950).
- (39) M. P. SOUCHAY Y M. GRAIZON.—*Bull. Soc. Chim. France*, 19, 34, (1952).
- (40) R. PRIBIL Y J. MICHAEL. *Chem. Listy*, 48, 621, (1954).
- (41) Z. VODAK Y O. LEMINGER.—*Chem. Listy*, 50, 2.028, (1956).
- (42) GY. ALMASSY.—*Magyar Kém. Foly.*, 61, 404, (1955).
- (43) J. MICHAL Y J. ZYKA.—*Chem. Listy*, 48, 915, (1954).
- (44) H. FLASCHKA Y F. SADEK.—*Z. Anal. Chem.*, 150, 339, (1956).
- (45) J. A. CATOGGIO.—*Anales Dic. nad. quim.* (Buenos Aires), 7, 40-51 (1954); *C. A.*, 50, 12.730, (1956).
- (46) W. A. HYNES, L. K. YANOWSKY Y J. E. RANSFORD.—*Mikrochem. ver, mikrochim. Acta*, 35, 160, (1950).
- (47) R. PRIBIL Y COL.—*Collection Czechoslov. Chem. Communs*, 14, 320, (1949); 15, 42 y 456 (1950).
- (48) M. JEAN.—*Service Techen de construction et armes navales. etude.* 37 La.
- (49) K. L. CHENG Y P. F. LOTT.—*Anal. Chem.*, 28, 462 (1956)
- (50) R. PRIBIL, J. DOLEZAL Y W. SIMONS. *Chem. Listy*, 47, 88, (1953).
- (51) K. L. CENG.—*Anal. Chem.*, 27, 1.165, (1955).
- (52) A. M. AMIN. *Chemist. Analyts*, 46, 6, (1957).
- (53) MURACA, COLLIER, BONSAK Y JACOBS.—*Chemist. Analyst*, 43, 102, (1954).
- (54) J. FAUCHERRE.—*Bull. Soc. Chim. France*, 20, 900, (1953).
- (55) S. ARRIBAS, M. ALVAREZ BARTOLOME Y R. MORO.—*Anales de R. Soc. Esp. F. y Q.* 57-B, 581, (1961).
- (56) CHAPIOT.—*Op. cit.* (16).
- (57) BERMEJO MARTINEZ Y PRIETO BOUZA.—*Inf. Quim. Anal.*, 9, 10-21, (1955).
- (58) S. ARRIBAS Y G. ORTIZ.—*Inf. Quim. Anal.*, 10, 1, (1956).

- (59) ADAN HULANICKI.—*Talanta*, 9, 549-57, (1962).
- (60) BERMEJO Y PRIETO BOUZA.—*Op. cit.* (9), pág. 23.
- (61) BERMEJO Y PRIETO BOUZA.—*Op. cit.* (9), pág. 84.
- (62) BERMEJO Y PRIETO BOUZA.—*Op. cit.* (9), pág. 120.
- (63) S. ARRIBAS.—*Inf. Quim. Anal.* 15, núm. 6. pág. 161. (1961).
- (64) L. S. CURTMAN Y N. MERMELSTEIN.—*Rec. Trav. Chim.* 53, (1934).
- (65) F. BURRIEL Y J. RAMIRES-MUÑOZ.—*Inf. Quim. Anal.* 11, (números 2 y 3 pág. 45 y 81 (1957).
- (66) BURRIEL, LUCENA Y ARRIBAS.—v*Química Analítica Cualitativa*" Cuarta edic., pág. 253 (1963).
- (67) PH. W. C. HAMILTON.—*Anal. Chem.*, 24, 1,025 (1952).
- (68) S. ARRIBAS JIMENO.—*Op. Cit.*, (63), pág. 171.
- (69) BURRIEL, LUCENA Y ARRIBAS.—*Op. cit.*, (66), pág. 93.
- (70) M. E. GARATE Y M. T. GARATE.—*Chim. Anal.*, 40, (1958), 77.
- (71) F. FEIGEL.—"Spot Test Inorganic Analysis", quinta edic., Elsevier, (1958), págs. 204 y 210.
- (72) A. DE SOUSA.—*Mikrochim Acta*, 40, 319. (1953).
- (73) F. LUCENA Y L. PRAT.—*Mikrochim, Acta*, 799, (1955).
- (74) "Reagents for Qualitative Inorganic Anatisis", Segundo Report Elsevier Publishing, (1948), pág. 219.
- (75) G. CHARLOT.—*Op. cit.*, (16), pág. 49.
- (76) A. J. BARNARD, W. C. BROAD Y H. FLASCHKA.—*Microchemical Journal*, 3, (1959), págs. 43-64.

**BIOSINTESIS DE GLICOCOLA Y SERINA  
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO PRECURSOR  
DE DIHIDROXIACETONA -  $^{14}\text{C}$**

POR

**JENARO BERMEJO MAYORAL**

Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Madrid

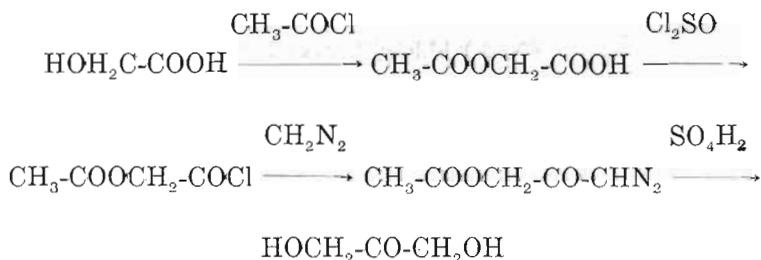
**SINTESIS DE DIHIDROXIACETONA- $^{14}\text{C}$**

La necesidad de disponer de dihidroxiacetona marcada isotópicamente con  $^{14}\text{C}$  para distintas investigaciones del metabolismo intermediario, ha motivado en distintas ocasiones el estudio de sus procedimientos de síntesis.

Arnstein y Bentley (1) utilizan con este objeto las líneas generales del método de Piloty (2), que mejoran sensiblemente y queda reducido a la condensación de formaldehído y nitrometano, para obtener en presencia de metilato sódico la sal sódica del 2-nitro- $^{14}\text{C}$ -propano-1,3-diol; la hidrólisis de este compuesto con ácido sulfúrico diluído origina dihidroxiacetona, dependiendo la localización isotópica de la presencia de  $^{14}\text{C}$  en los productos de condensación.

Las dificultades inherentes a la purificación y aislamiento de la dihidroxiacetona, soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, se resuelven en el método de Arnstein y Bentley neutralizando la disolución sulfúrica anterior con carbonato cálcico y purificando por cambio de ion la disolución resultante de la filtración. Con este fin utilizan sendas columnas de Amberlita IR-100 y Deadicite E; los eluidos se evaporan y el residuo aceitoso coloreado se trata varias veces con carbón en mezcla alcohol-éter. Al eliminar el disolvente queda un residuo que se deja en un desecador durante varios días y se filtra con ayuda de butanol.

Con posterioridad, Gantenbeck (3) pretende mejorar el procedimiento anterior y describe la síntesis de dihidroxiacetona-<sup>14</sup>C a partir de ácido glicólico mediante la siguiente serie de reacciones:



Por nuestra parte, hemos sintetizado ácido glicólico-<sup>14</sup>C a partir de bromoacético-<sup>14</sup>C. El ácido bromoacético-<sup>14</sup>C se ha preparado de acetato sódico (4). La hidrólisis de los ácidos monoclora y mono-bromoacético, estudiada por Buchanan, Eichloff y otros (5), origina ácido glicólico con variables cantidades de diglicólico, según la naturaleza y concentración de la base. En este trabajo se ha llevado a cabo la hidrólisis calentando a 80° la disolución de ácido bromoacético al 5 por 100, a pH 5, con hidróxido sódico 4 N; la hidrólisis es completa a las 200 horas, no encontrándose en el producto final, aislado según Colman (6), ácido diglicólico.

La acetilación del ácido glicólico y la obtención del cloruro del ácido acetil-glicólico se llevan a cabo sin dificultad siguiendo las prescripciones para este tipo de reacciones.

Gatenbeck (loc. cit.) hidroliza la acetoxidiazoacetona con ácido sulfúrico, neutraliza la disolución con carbonato bórico, concentra a sequedad el filtrado y después de secar el residuo lo tritura con acetona; de esta manera obtiene un polvo blanco que identifica como dihidroxiacetona.

En las mismas condiciones obtenemos nosotros un polvo blanco-amarillento, reductor, que cromatografiado sobre papel demuestra la presencia de dihidroxiacetona, pero que deja bastante residuo al quemar, como lógica consecuencia de la solubilidad del acetato bórico. Controlando cromatográficamente sobre papel el proceso de hidrólisis sulfúrica de la acetoxidiazoacetona, en distintas condiciones experimentales, se observa cómo ésta va disminuyendo paulatinamente, pero sin llegar a desaparecer, y cómo existe un tercer producto cuya presencia no varía a lo largo del proceso.

La purificación de la dihidroxiacetona obtenida, con las impurezas mencionadas, por el procedimiento de Gatenbeck, podría realizarse por el método descrito por Arnstein, pero tendría los inconvenientes que éste presenta de tener que concentrar volúmenes grandes de disolución, la gran tendencia a la polimerización del producto y el escaso rendimiento que se logra.

Puesto que en el método propuesto por Gatenbeck se llega a la acetoxidiazoacetona con buenos rendimientos, y el problema surge en la separación y purificación de la dihidroxiacetona que se origina en la hidrólisis de aquélla, se han puesto a punto con este objeto las siguientes modificaciones: Una vez realizada la hidrólisis sulfúrica se trata el conjunto con Amberlita IR-4B, que retiene los ácidos sulfúrico y acético, así como el producto que no varía a lo largo del proceso de hidrólisis; se filtra y la disolución se concentra en vacío, cromatografiando el residuo en una columna de celulosa (7). La separación de la dihidroxiacetona es perfecta, con muy poco volumen de disolvente que se lleva a sequedad, disuelve en acetona y precipita cuidadosamente con éter de petróleo.

## PARTE EXPERIMENTAL

Acido glicólico-1-<sup>14</sup>C.—Se utiliza como producto de partida el ácido monobromoacético-1-<sup>14</sup>C, preparado según se describe en (4). El ácido bromoacético obtenido se disuelve en agua destilada y con hidróxido sódico 4 N se lleva a pH 5,5. Se diluye el conjunto con agua hasta obtener una disolución del 5 por 100 respecto del ácido.

La disolución se calienta en baño de glicerina a 80°C durante 200 horas. Se concentra a sequedad a presión reducida y el residuo sólido, una vez totalmente seco, se diluye con ácido glicólico normal y extrae seis veces con acetona. Los extractos reunidos se llevan a sequedad y se deja secar durante tres días en vacío. Rendimiento, 83 por 100.

Acido acetilglicólico-1-<sup>14</sup>C.—A 4,5 g de ácido glicólico se añaden 10 g de cloruro de acetilo. La reacción es espontánea y violenta al principio y se completa calentando en baño de glicerina durante una hora a 90°. El exceso de cloruro de acetilo se separa por destilación en vacío y el residuo solidifica. Rendimiento, 85 por 100.

Cloruro del ácido acetilglicólico-<sup>14</sup>C.—A 6,6 g de ácido acetilglicólico, en el mismo matraz de la operación anterior, se añaden 10 g de cloruro de tionilo. Se refluje calentando lentamente hasta 90°C durante 90 minutos y se destila a 14 mm Hg. Se recoge sólo la fracción que destila a 51°C.

Acetoxi-diazoacetona-2-<sup>14</sup>C.—Se lleva a cabo según Gatenbeck (loc. cit.)

Dihidroxiacetona-2-<sup>14</sup>C.—El éter de la disolución anterior se evapora a presión reducida y el residuo se disuelve en 10 cc de alcohol absoluto, al que se añaden 13 cc de agua destilada. A continuación y lentamente se añaden 12 cc de ácido sulfúrico 4 M, regulando el desprendimiento de nitrógeno de modo que no llegue a ser violento; cuando este desprendimiento es inapreciable, se calienta la disolución a 75°C durante 45 minutos. La disolución se enfría y agita con un exceso de Amberlita, IR-4B durante media hora. La resina se separa por filtración y lava varias veces con agua hasta que el lavado no reduzca la disolución de Fehling. El conjunto se concentra en vacío (máx. 30°).

El residuo siruposo se seca en vacío sobre sulfúrico y después se disuelve en 30 cc de alcohol absoluto, a cuya disolución se añaden 125 cc de éter y un poco de carbón animal. El filtrado se lleva a sequedad y repite una vez más la misma operación, con lo que el residuo siruposo pasa a ser amarillo claro y se cromatografía en una columna de celulosa (70 x 2,5 cm); como disolvente se utiliza fenol saturado de agua, recogiénose fracciones de 10 cc. Las dos primeras fracciones contienen las impurezas, pasando a continuación la dihidroxiacetona pura. Las fracciones que contienen la dihidroxiacetona se diluyen con un poco de agua y el fenol se extrae con éter. La disolución acuosa, prácticamente incolora, que contiene la dihidroxiacetona, se lleva a sequedad en vacío y a una temperatura máxima de 30°; el residuo siruposo se diluye con la cantidad que se desee de dihidroxiacetona normal y se deja secar durante varios días, en vacío, sobre ácido sulfúrico. Una vez perfectamente seco se disuelve en una pequeña cantidad de acetona anhidra, de cuya disolución se precipita la dihidroxiacetona por cuidadosa y lenta adición de éter de petróleo. El rendimiento a partir del ácido acetilglicólico oscila alrededor del 35 por 100.

Dihidroxiacetona-1,3-<sup>14</sup>C.—Se ha preparado por el procedimiento de Arnstein y Bentley (1) a partir de formaldehído-<sup>14</sup>C. El formaldehído-<sup>14</sup>C se ha obtenido a partir de <sup>14</sup>CO<sub>3</sub>Ba, según las directrices ya publicadas (8).

## BIOSINTESIS DE GLICOCOLA

### I. Comportamiento precursor de la dihidroxiacetona 1,3-<sup>14</sup>C.

En la comunicación anterior (9) sobre problemas relacionados con la biosíntesis de la glicocola, hacíamos mención de su utilización por el organismo para sintetizar muchas de sus complicadas estructuras, a la vez que se destacaba la reaccionabilidad de su  $\alpha$ -oposición como uno de los hechos más característicos del metabolismo intermediario de este aminoácido.

Esta reaccionabilidad de la posición alfa de la glicocola conduce a su transformación en serina, conversión observada tanto en organismos superiores (10) como en microorganismos y preparados de mitocondrias (11).

Shemin (12) demuestra, sin lugar a dudas, la formación de glicocola a partir de serina de una manera directa a base de retención del nitrógeno y los carbonos  $\alpha$  y carboxilo; reacción inversa a la condensación de glicocola con un fragmento de un carbono.

La serina es cuantitativamente el más importante de los precursores de la glicocola. Arnstein y Neuberger (13), en experiencias de dilución isotópica de glicocola y serina por los correspondientes aminácidos de origen endógeno, concluyen que la velocidad de biosíntesis de serina es el 50 por 100 superior a la de glicocola.

Por lo que se refiere a la treonina, su transformación en glicocola tiene lugar en una extensión muy limitada (14), y del resto de los aminoácidos, sólo el nitrógeno del ácido glutámico participa en la biosíntesis de la glicocola, ya que la cadena carbonada sólo se transforma de manera indirecta a través del ciclo tricarboxílico. La medida en que la glicocola deriva de otros precursores nitrogenados es muy limitada y no tiene interés desde el punto de vista cuantitativo.

Swick, Buchanan y Nakao (15) exponen una serie de animales a la acción del  $\text{CO}_2$ - $^{14}\text{C}$  y con dietas con igual contenido en glicocola, alanina y serina; los resultados confirman idéntica fijación isotópica en los grupos carboxilo de los tres aminoácidos. La extensión de la fijación y la localización de la radiactividad sugería que los tres aminoácidos podían derivar de un precursor común de tres carbonos que se originaría fundamentalmente de los hidratos de carbono de la dieta.

La transformación directa de glucosa en varios aminoácidos ha sido objeto de diversas comprobaciones experimentales in vitro (16) e in vivo (17).

Algunos autores (18) sugerían la hipótesis de que la serina pudiera formarse a partir de compuestos que conjugasen la doble naturaleza precursora de la cadena carbonada, suministradora del fragmento de tres carbonos, y el nitrógeno que diera

lugar al grupo  $-NH_2$ . En experiencias con glucosamina-1- $^{14}C$ , Mallol y Múncio (9) prueban la no existencia de este tipo de transformación a base de un mecanismo similar al que origina la formación de triosafosfatos por acción aldolásica sobre hexosadifosfatos.

Por lo que se refiere a compuestos de tres carbonos, los ácidos pirúvico y láctico se transforman en glicocola en cierta extensión (19), y en vista de la distribución isotópica encontrada, Anker (20) sugiere la formación intermedia de serina en este proceso. Ahora bien, en todos estos casos la dilución isotópica es muy elevada.

Por el contrario, Nyc y Zabin (21) demuestran que la cadena carbonada del ácido pirúvico no se convierte directamente en serina; el pirúvico-3- $^{14}C$  da lugar a serina con la misma distribución isotópica en los carbonos 2 y 3 y podría formarse a partir de otro producto intermedio de la glucólisis con sólo suponer que dichos átomos 2 y 3 se "randomizan" previamente a su conversión en dicho intermedio (22).

Koeppe, Milthon y Hill (23) ensayan la administración de glicerina-1,3- $^{14}C$  y encuentran resultados contradictorios a los anteriores al detectar muy poca radiactividad en el carbono 2 de la serina.

Por otro lado, distintos autores encuentran en la glucosa (24) mejor comportamiento precursor de la serina que alanina, pirúvico o láctico. Arnstein (25) sugiere la posibilidad de que el ácido glicérico, el gliceraldehído o la dihidroxiacetona sean fuentes principales del compuesto de tres carbonos precursor de la serina.

En este trabajo se utiliza dihidroxiacetona-1,3- $^{14}C$ , cuyos procedimientos de preparación se han discutido anteriormente en series de ensayos in vitro e in vivo.

## MÉTODOS Y MATERIALES

### Medidas de radiactividad

Las muestras se cuentan a espesor infinito en placas de perpex de 1 cm<sup>2</sup> con un tubo Geiger de ventana de mica. Cuando la cantidad de producto a medir es del orden de 15-20 mg, la radiactividad se cuenta en placas de 1/3 cm<sup>2</sup>, lo que se tiene presente en los cálculos cuando intervienen ambas superficies.

Las medidas comparativas de actividades se prolongan durante un tiempo suficiente para conseguir un error standard inferior al 1,5 por 100.

A partir de las medidas de radiactividad se calculan los porcentajes de transformación a partir de la fórmula

$$\% = s \text{ w } 100/s' \text{ w}'$$

siendo  $s$  y  $s'$  las actividades específicas del compuesto aislado y precursor, respectivamente;  $w$  y  $w'$  los pesos del compuesto utilizado como carrier y precursor. Cuando el compuesto aislado lo es en forma de derivado del que se calcula la conversión, hay que introducir un factor igual al cociente de los pesos moleculares respectivos.

### Síntesis de dihidroxiacetona-1,3-<sup>14</sup>C

Se ha llevado a cabo a partir de formaldehído-<sup>14</sup>C, según el procedimiento de Arnstein y Bentley (26).

### Ensayos "in vitro". Técnica general.

El sistema de incubación posee, en general: dihidroxiacetona-1,3-<sup>14</sup>C, 50  $\mu$  moles; ATP sal sódica M/20, 0,2 cc; cloruro de manganeso 0,01 M, 0,1 cc.; citocromo, 0,5 mg; glutamina, 50  $\mu$  moles; mezcla de sales según Krebs (27), volumen suficiente para llevar a 10 cc. El conjunto de satura con mezcla de

gases  $O_2-CO_2$  (95:5) y después se añade el homogeneizado o los cortes de órgano correspondientes.

El homogeneizado de hígado se prepara a partir de 20 g de órgano y 4 cc de disolución salina, utilizando 2,5 cc.

Al conjunto se añaden asimismo 10-20 mg de benzoato sódico con objeto de desplazar el equilibrio en el sentido de la formación de glicocola, y se incuba durante unas 4 horas a  $38^\circ$  con agitación en matraces erlenmeyer de 50 cc. Finalizado este tiempo, el conjunto se desproteiniza por calefacción a  $100^\circ$  durante 10 minutos, previa adición a cada ensayo de 10 mg de L-serina y 10 mg de hipurato sódico. Las proteínas se eliminan por centrifugación.

Las proteínas se tratan 30 minutos con 20 cc de ácido tricloroacético al 5 por 100 en frío, 15 minutos con 20 cc de ácido tricloroacético al baño de vapor y nuevamente con 20 cc durante 30 minutos en frío. El residuo de la centrifugación se lava tres veces con etanol y otras tres con éter.

La hidrólisis se lleva a cabo en tubo cerrado a  $105^\circ$ , durante 15 horas, con ClH 6 N (150 mg de proteína y 2 cc de ácido). El hidrolizado se cromatografía en columnas de Dowex 50  $H^+$ , 200-400 mallas. La elución se realiza con ClH 1,5 N, recogiendo fracciones automáticamente 10 cc/30'. El control de los aminoácidos eluidos se lleva a cabo por cromatografía sobre papel. Se aislan los ácidos aspártico y glutámico, glicocola, alanina y serina. El último aminoácido se precipita selectivamente de sus mezclas con p-hidroxiazobenceno-p'sulfónico, según Doherty (28); el p-hidroxiazobenceno-p'sulfonato de L-serina se recristaliza de agua hasta radiactividad constante.

El sobrenadante de la centrifugación de las proteínas se acidifica con 0,2 cc de  $SO_4H_2N$  y a continuación se extrae prolongadamente con éter; la evaporación a sequedad del disolvente origina una mezcla de los ácidos hipúrico y benzoico, de la que se elimina este último por tratamiento con benceno; el ácido hipúrico se recristaliza de acetato de etilo hasta radiactividad constante.

La disolución acuosa extraída se hace pasar por una columna de Zeo-Karb 215  $H^+$ , de la que se desplazan los aminoácidos con  $HONH_42N$ . La disolución conteniendo los aminoácidos

se lleva a sequedad, disuelve en la menor cantidad de agua y precipita la serina con p-hidroxiazobenceno-p'-sulfónico; el precipitado del derivado de serina se recristaliza hasta radiactividad constante.

## RESULTADOS

En las primeras series de ensayos llevadas a cabo se comparan los comportamientos de los homogeneizados frente a los cortes de hígado, así como la utilización de la dihidroxiacetona-1,3-<sup>14</sup>C frente a la de la glucosa-U-<sup>14</sup>C. En los resultados previos de estos ensayos se muestran más eficaces los homogeneizados que los cortes y la dihidroxiacetona exhibe un mejor comportamiento precursor que la glucosa.

La acción precursora de la dihidroxiacetona se ha puesto de manifiesto en repetidos ensayos en los que dicha sustancia se incubaba aislada o en presencia simultánea de ácido fólico o gliceraldehído. El primero con objeto de investigar su influencia sobre las proporciones relativas de serina y glicocola formadas, teniendo en cuenta su acción movilizadora del fragmento de un carbono, y el segundo para observar si su presencia origina alguna dilución isotópica por su participación en el transcurso de reacciones dihidroxiacetona → serina.

En la tabla I se dan los valores de conversión mínimos de dihidroxiacetona en glicocola y serina, considerados como controles, y los correspondientes a la presencia de gliceraldehído ( $10^{-3}$  M). Dentro de cada caso se observa la influencia del ácido fólico.

TABLA I

	Controles		Gliceraldehído	
	ác. fólico	—	ác. fólico	—
Adición de .....				
% DHA → serina .....	0,8	1,8	0,9	1,9
% DHA → glicocola .....	9,0	4,5	8,9	4,6

Puede verse claramente cómo la transformación de dihidroxiacetona en glicocola es superior a la correspondiente en serina, tanto en los controles como en presencia de gliceraldehído. Por otro lado se observa que la presencia de gliceraldehído no modifica el valor de la conversión.

La presencia de ácido fólico hace disminuir ostensiblemente la transformación DHA → serina, por activación de la correspondiente DHA → glicocola.

Cuando la incubación con dihidroxiacetona se lleva a cabo en presencia simultánea de ácido pirúvico ( $10^{-3}$  M), se observa un hecho notable, y es la activación de la transformación DHA → serina, como puede verse en la tabla II.

TABLA II

	Controles		Acido pirúvico	
	ác. fólico	—	ác. fólico	—
Adición de .....				
% DHA → serina .....	0,8	1,8	3,5	4,8
% DHA → glicocola .....	9,0	4,5	6,0	5,5

Los valores de conversión en serina son elevados en presencia de ácido pirúvico, tanto estando presente en el sistema el ácido fólico como en su ausencia. De todas maneras, la presencia del pirúvico en el sistema de incubación hace que la influencia del ácido fólico sea menos manifiesta en el sentido de facilitar el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de glicocola.

Las anteriores experiencias se han llevado a cabo con homogeneizados de hígado de rata, y las mismas series se repiten con homogeneizados de hígado de cobaya, que se comportan como más activos. En la tabla III se dan los valores encontrados para las conversaciones en serina y glicocola en ensayos simultáneos con homogeneizados de hígado de rata y cobaya, sin adición de modificador alguno.

TABLA III

	HOMOGEINIZADO	
	Rata	Cobaya
% DHA → serina .....	0,7	2,8
% DHA → glicocola .....	2,0	5,0

Con objeto de contrastar los valores encontrados con homogeneizados de hígado de rata en presencia de ácido pirúvico, se han realizado los mismos tipos de experiencias utilizando homogeneizado de hígado de cobaya. Los resultados obtenidos confirman la misma influencia del ácido pirúvico en el sentido de activar la transformación de la dihidroxiacetona (tabla IV).

TABLA IV

	Control	Acido pirúvico
% DHA → serina .....	1,9	2,8
% DHA → glicocola .....	3,0	5,0

Las proteínas de los homogeneizados se han recuperado de la manera indicada en la parte anterior y, previa hidrólisis, se aislan diversos aminoácidos; entre ellos, sólo serina y glicocola presentan una cierta radiactividad que corresponde a transformaciones del 0,15 y 0,33 por 100, respectivamente. Dentro de lo limitado de estos valores, se acusa también el desplazamiento del equilibrio serina  $\rightleftharpoons$  glicocola en el sentido de la formación de este último.

Saturando con nitrógeno el sistema de incubación, así como en presencia de FNa, se inhibe en muy gran parte la conversión DHA → serina, que presenta valor del 0,2-0,3 por 100.

## BIOSINTESIS DE GLICOCOLA

### II. Comportamiento precursor de la dihidroxiacetona-2-<sup>14</sup>C.

#### Ensayos "in vivo" con dihidroxiacetona-2-<sup>14</sup>C.

En las experiencias "in vivo" se utilizan ratas albinas a las que se suministra dihidroxiacetona-2-<sup>14</sup>C según las condiciones de Koeppe y col. (29), que se detallan en la parte experimental.

Los ensayos duraron cuatro horas durante las cuales se recogen los productos de eliminación.

De los animales se aislaron glucógeno y proteínas de órganos y tejidos que se hidrolizan. Del hidrolizado se aíslan glicocola, alanina, serina, treonina y los ácidos aspártico y glutámico. Todos los aminoácidos se purifican hasta ser cromatográficamente puros y se mide su radiactividad.

La orina aislada durante el ensayo presenta una actividad perfectamente determinada por lo que se investigan en ella hidratos de carbono y aminoácidos por cromatografía de papel.

#### Técnica general de los ensayos "in vivo".

Para estos ensayos se utilizan ratas albinas sometidas a dieta de caseína y agua "ad libitum" durante once días.

Por vía intra-peritoneal se inyectan a cada rata 450 mg de dihidroxiacetona-2-<sup>14</sup>C disueltos en 2 cc de disolución isotónica de cloruro sódico.

Después de cuatro horas se sacrifican las ratas, se aíslan órganos y tejidos que se utilizan conjuntamente para el aislamiento de las proteínas, homogeneizándoles con ayuda de una pequeña cantidad de alcohol absoluto.

El homogeneizado se trata seis veces con alcohol absoluto en baño maría y tres veces con éter centrifugando cada vez. Se seca en vacío obteniéndose 21 g de proteínas.

La purificación e hidrólisis de proteínas se lleva a cabo como se describió anteriormente.

## Separación de aminoácidos

El hidrolizado se trata durante dos horas con Amberlita IR-4B, en forma de acetato, agitando intensamente. Después de 20 minutos la disolución tiene  $\text{pH} = 4,5$ .

Los ácidos clorhídrico, aspártico y glutámico son así retenidos por la resina que se filtra y lava con agua destilada. Los filtrados reunidos se concentran hasta un pequeño volumen.

El filtrado anterior se cromatografía en una columna de Dowex 50 ( $\text{H}^+$ ) 200-400 mallas ( $185 \times 2$  cm) eluyéndolo con ácido clorhídrico 1,5 N.

Los ácidos glutámico y aspártico se separan de la Amberlita tratándola con ácido acético a  $\text{pH} = 2,6$ .

La serina y treonina se eluyen juntas de la columna de Dowex; su separación se consigue en columna de celulosa lavada con fenol saturado de agua, empleando para la elución el mismo disolvente con 0,1 por 100 de amoníaco.

## Investigación de la orina.

Durante la duración de la experiencia "in vivo" se han recogido conjuntamente 8 cc de orina. 0,8 cc de orina se ponen en placas de  $1 \text{ cm}^2$ , se llevan a sequedad y mide la radiactividad (2.650 cpm).

La orina se cromatografía sobre papel para investigar la presencia anormal de aminoácidos y azúcares, utilizando en todo momento controles de orina anterior al ensayo.

La orina recogida se cromatografía por una columna de Dowex 50 ( $\text{H}^+$ ), 200-400 mallas, previa adición de 50 mg de orina normal. Los aminoácidos se desplazan con amoníaco 0,15N. Las fracciones que contienen aminoácidos se reúnen y llevan a sequedad en vacío. El residuo disuelto en agua se cromatografía de nuevo en una pequeña columna de Dowex 50 ( $\text{H}^+$ ), 200-400, y se eluye selectivamente con ClH. Recogidas las fracciones que contienen serina se concentran a sequedad y el aminoácido se recrystaliza de alcohol-piridina.

## Resultados de los ensayos "in vivo"

Se han aislado puros y medido la actividad de glicocola, serina, treonina, alanina, ácido glutámico y ácido aspártico.

De todos ellos, la glicocola presenta el mayor valor de conversión a partir de la dihidroxiacetona con un 0,5 por ciento; le siguen serina y alanina con niveles del 0,30-0,35 por ciento y finalmente el ácido glutámico con 0,20 por ciento.

La transformación de dihidroxiacetona en serina  $\rightleftharpoons$  glicocola incorporadas a las proteínas del organismo es realmente pequeña con valores del orden de los encontrados para la incorporación "in vitro".

Análisis comparativos de orina recogida antes y después del ensayo muestran los mismos hidratos de carbono y en las mismas concentraciones. Se pone sin embargo de manifiesto la eliminación de una pequeña cantidad de dihidroxiacetona. Su investigación semicuantitativa arroja el valor de 0,4 mg/cc, cantidad muy escasa comparada con la administrada.

La inactividad de la serina aislada de la orina indica que no procede de la dihidroxiacetona.

El glucógeno aislado del hígado por tratamiento con hidróxido potásico del 30 por 100 y purificado es también inactivo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) H. K. V. ARNSTEIN Y R. BENTLEY.—*J. Chem. Soc.*, 2385 (1951).
- (2) O. PILOTY Y O. RUFF.—*Ber.*, 30, 1656 (1898).  
O. PILOTY.—*Ibid.*, pág. 3161.
- (3) S. GATENBECK.—*Acta. Chem. Scand.*, 9, 555 (1955).
- (4) A. M. MUNICIO.—*An. Real Soc. Fis. Quim.*, 51-B. 476 (1955).
- (5) R. EICHLÖFF.—*Ann.*, 342, 115 (1905).  
J. Y. BUCHANAN.—*Ber.*, 4, 340.
- (6) H. G. COLMAN.—*Proc. Chem. Soc.*, 72 (1892).
- (7) H. SCHMID, J. KERBLE Y C. KARA.—*Helv. Chem. Acta*, 35, 1874. (1952).
- (8) A. M. MUNICIO.—*An. Real Soc. Fis. Quim.*, 51-B 568 (1955).
- (9) M. MALLOL Y A. M. MUNICIO.—*An. Real Soc. Fis. Quim.*, 56, 623 (1960).
- (10) C. M. GROSSMAN, R. J. WINZLER Y J. D. HAUSCHIDT.—*Science*, 188, 330 (1953).  
W. SAKAMI.—*J. Biol. Chem.*, 176, 995 (1948).  
G. Y. NARDI—*Science*, 111, 362 (1953).  
J. R. TOTTER, B. KELLEY, P. L. DAY Y R. R. EDWARDS.—*J. Biol. Chem.*, 186, 145 (1950).
- (11) J. LASCELLES Y D. D. WOODS.—*Nature*, 166, 649 (1950).  
J. R. TOTTER Y D. S. GAINES.—*Fed. Proc.*, 10, 260 (1951).  
D. D. WOODS.—*Inst. Symp. Chem. Microb., World Health Organization Genève*, pág. 35.  
F. WOLD Y R. J. SIRNY.—*Fed. Proc.*, 12, 292 (1953).  
G. EHRENSVARD, E. SPERBER, E. SALUSTE, L. REIO Y R. STFERHOLM.—*J. Biol. Chem.*, 169, 795 (1947).  
E. L. TATUM.—*Fed. Proc.*, 8, 511 (1949).  
H. R. V. ARNSTEIN Y P. T. GRANT.—*Biochem. J.*, 57, 353 (1954).
- K. WHITE.—*Arch. Biochem. Biophys.*, 75, 215 (1958).  
D. R. SANADI Y M. J. BENNETT.—*Biochim. Biophys. Acta*, 39, 367 (1960).

- (12) D. SHEMIN Y D. RITTENBERG.—*J. Biol. Chem.*, 166, 621 (1946).
- (13) H. R. V. ARNSTEIN Y A. NEUBERGER.—*J. Biol. Chem.*, 205, 271 (1953).
- (14) A. E. BRAUNSTEIN Y G. Y. VILENKINA.—*Doklay Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 66, 243 (1949).
- (15) R. W. SWICK, D. L. BUCHANAN Y A. NAKAO.—*J. Biol. Chem.*, 203, 55 (1953).
- (16) R. J. WINZLER, K. MOLDAVE, M. E. REFELSON Y H. E. PEARSON.—*J. Biol. Chem.*, 199, 485 (1952).
- (17) R. STTELE.—*J. Biol. Chem.*, 198, 237 (1952).
- A. FISCHER, G. FISCHER, C. LANDSCHÜTZ, G. EHRENVARD, M. RAFELSON Y R. STHERNHOLM.—*Acta Physiol. Scand.*, 27, 247 (1953).
- (18) H. R. V. ARNSTEIN.—*Arch. Prot. Chem.*, 9, 44 (1954).
- (19) J. M. BUCHANAN, J. C. SONNE Y A. M. DELLUVA.—*J. Biol. Chem.*, 173, 81 (1948).
- (20) H. S. ANKER.—*J. Biol. Chem.*, 176, 1337 (1948).
- (21) J. F. NYC E I. ZABIN.—*J. Biol. Chem.*, 215, 35 (1955).
- (22) H. A. KREBS.—*Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 95, 19 (1954).
- (23) R. E. KOPPE, M. L. MINTHORN Y R. J. HILL.—*Arch. Biochem. Biophys.*, 68, 355 (1957).
- (24) A. ICHIHARA Y D. M. GREENBERG.—*Proc. Natl. Acad. Sc. U. S.*, 41, 605 (1955).
- (25) H. R. V. ARNSTEIN Y D. KEGLEVIC.—*Biochem. J.*, 62, 199 (1956).
- (26) H. R. V. ARNSTEIN Y R. BENTHLEY.—*J. Chem. Soc.*, 2385 (1951).
- (27) KREBS Y HENSELEIT.—*Z. Physiol. Chem.*, 210, 33 (1932).
- (28) D. G. DOHERTY.—*J. Biol. Chem.*, 135, 487 (1940).
- (29) R. E. KOEPPE Y R. J. HILL.—*J. Biol. Chem.*, 216, 813 (1955).
- J. A. BERNSTEIN Y COL.—*J. Biol. Chem.*, 215, 137 (1955).
- R. E. KOEPPE Y COL.—*J. Biol. Chem.*, 225, 335 (1957).
- R. E. KOEPPE, M. L. MINTHORN Y R. J. HILL.—*Arch. Biochem. and Bioph.*, 68, 365 (1957).

# SENSIBILIDAD GUSTATIVA A LA FENILTIOCARBAMIDA

POR

JOSE PONS

La feniltiocarbamida (P. T. C.) es una substancia de sabor amargo, pero la capacidad gustativa a dicha substancia presenta notables diferencias individuales (Fox, 1932). Para poner de manifiesto estas diferencias se han empleado diversos métodos. Algunos autores utilizaron técnicas sencillas, por ejemplo, probar una simple solución acuosa de la substancia, o papeles impregnados con ella, o también cristales colocados sobre la lengua, viéndose que unas personas notaban el antes mentado sabor (**gustadores**), en tanto que otras no lo apreciaban (**no gustadores**).

Otros autores emplean series de diluciones, lo que permite investigar la concentración umbral para cada una de las personas estudiadas. Con este procedimiento se ha visto que la simple clasificación en **gustadores** y **no gustadores** resume en realidad la distribución bimodal de los umbrales de sensibilidad (véase la fig. 1) y que el antimodo o valor de mínima frecuencia, puede tomarse como pauta para la distinción de ambas categorías. Conviene, pues, señalar que el grupo de los **no gustadores** incluye en realidad tanto las personas que no aprecian sabor alguno,

como aquellas que sólo lo perciben en las soluciones muy concentradas. Además, el antimodo puede variar y de hecho varía entre diferentes poblaciones, es decir, corresponde a soluciones más o menos concentradas. Por ello, los métodos más sencillos, antes indicados, pueden suministrar resultados erróneos, ya que si la concentración única que entonces actúa para distinguir gustadores de no gustadores, difiere de la correspondiente al antimodo del grupo racial que se analiza, se incluirán individuos de una categoría en la otra en tanto mayor número cuanto mayor sea la divergencia.

Otra dificultad que afecta a todos los métodos hasta aquí considerados, resulta del subjetivismo de las respuestas y que el investigador puede difícilmente evaluar. En cambio, el método de Harris y Kalmus (1949) en el que el sujeto efectúa una prueba de discriminación (distinción correcta entre vasos que contienen una solución de feniltiocarbamida y otros con agua), constituye una indudable mejora a este respecto, ya que permite una más objetiva determinación de la concentración umbral. En este método se parte de una solución tipo y con ella se obtiene una serie de 14 soluciones cada vez más diluídas según progresión geométrica de razón 0.5, las cuales se numeran de 0 a 14. La prueba de discriminación se efectúa en dos etapas cuyos pormenores omitimos aquí (véase el citado artículo de Harris y Kalmus o bien Pons 1955 y 1961).

## GENETICA

La sensibilidad gustativa a la feniltiocarbamida es una característica hereditaria. Desde el primer momento se pensó en una herencia monómera autosómica en la que la condición **no gustador** está determinada por un gen recesivo en combinación homocigótica. Sin embargo, en estudios más recientes han aparecido algunas dudas acerca del exacto mecanismo hereditario, especialmente en aquellos grupos raciales donde las dos distribuciones de gustadores y no gustadores muestran apreciable transgresión, lo que aumenta el número de clasificaciones erróneas.

Mediante el estudio de pares de hermanos, quien esto escribe (Pons, 1960) comprobó en una serie de españoles (con muy reducida transgresión entre gustadores y no gustadores) que la hipótesis monómera autosómica encuentra confirmación estadística, pero no es menos cierto que dentro de cada uno de los dos grupos (gustadores y no gustadores) existe una notable variabilidad que debe obedecer, por lo menos en parte, a factores genéticos toda vez que dentro de cada grupo se halla correlación positiva entre los pares de hermanos y no parece probable una acción peristática para el carácter que nos ocupa. Dichos factores genéticos pueden modificar los umbrales de sensibilidad pero no la segregación bimodal del carácter ni su determinismo monómero en nuestras series. Así pues, el mecanismo hereditario dista de tener la sencillez inicialmente supuesta, no siendo de extrañar, por tanto, que en determinados grupos humanos aparezcan desviaciones de la hipótesis monómera estadísticamente significativas.

La confirmación de la hipótesis de herencia monómera autosómica es de suma importancia en genética humana por cuanto justifica el uso de la sensibilidad a la P. T. C. como marcador cromosómico, investigando el posible linkage con distintas características humanas, como etapa previa para la elaboración de los mapas cromosómicos. También es interesante el estudio de las asociaciones pleiotrópicas entre sensibilidad a la feniltiocarbamida y diversas características patológicas (Saldanha, 1956 y 1958) y por tratarse de un carácter hereditario es asimismo importante para la sistemática racial de las poblaciones humanas. El presente trabajo se destina especialmente al análisis de la capacidad gustativa a la P. T. C. en los españoles.

## **CAPACIDAD GUSTATIVA A LA FENILTIOCARBAMIDA EN ESPAÑOLES**

En un trabajo previo (Pons, 1955) se analizó la capacidad gustativa a la P. T. C. en una serie de individuos españoles. El presente estudio comprende los datos entonces utilizados más otros obtenidos posteriormente. En conjunto se dispone ahora de un total de 376 observaciones, de las cuales 219 corresponden a va-

**Cuadro 1.**—Umbrales de sensibilidad a la feniltiocarbamida en 219 españoles (serie masculina).

Edades en años	S O L U C I O N E S														Total	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		14
6-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	1
8-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10-11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12-13	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	2
14-15	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
16-17	5	2	1	1	—	—	2	2	6	8	9	5	1	—	1	43
18-19	2	6	4	3	—	1	—	4	11	21	9	3	2	—	—	66
20-21	—	2	1	—	1	2	—	—	2	3	6	1	—	—	—	18
22-23	—	2	—	—	—	1	—	1	—	4	3	2	1	—	—	14
24-25	—	2	3	—	1	—	—	2	—	4	3	—	—	—	—	15
26-27	3	1	2	—	—	—	—	1	1	2	1	2	—	—	—	13
28-29	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1	1	—	—	6
30-31	—	—	—	—	1	—	—	—	2	1	1	3	—	—	—	8
32-33	1	—	—	—	1	—	—	1	2	4	2	—	—	—	—	11
34-35	—	1	—	—	1	—	—	1	—	1	—	2	2	—	—	8
36-37	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	3	—	—	—	—	4
38-39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40-41	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
42-43	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
44-45	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
46-47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	1
48-49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50-51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52-53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54-55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	2
56-57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
74-75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
Total	14	17	13	4	5	4	2	12	27	53	40	20	7	—	1	219

**Cuadro 2.**—Umbral de sensibilidad a la feniltiocarbamida en 157 españoles (serie femenina).

Edades en años	S O L U C I O N E S														Total	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		14
8-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
10-11	1	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	1	—	—	—	6
12-13	1	—	1	2	—	—	—	1	—	3	—	1	—	—	1	10
14-15	2	—	1	1	—	—	1	1	—	4	6	4	—	—	—	20
16-17	—	3	—	—	—	—	—	—	1	3	5	1	—	—	—	13
18-19	1	4	—	1	1	—	—	2	1	7	4	2	3	—	—	26
20-21	—	1	1	—	—	—	—	1	1	2	4	6	—	—	—	16
22-23	2	—	1	1	—	—	—	—	1	6	5	1	—	4	—	21
24-25	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1	2	—	1	—	—	6
26-27	—	1	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	3
28-29	3	—	1	—	1	—	—	—	—	—	1	1	2	—	2	11
30-31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	4
32-33	—	2	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	—	—	4
34-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—	3
36-37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
38-39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	—	2
40-41	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	1	2	—	—	—	4
42-43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
44-45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46-47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1
48-49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50-51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
52-53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54-55	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
64-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
Total	12	11	6	5	2	—	1	5	6	37	37	20	7	4	4	157

rones y 157 a mujeres. Como quiera que más del 85 por 100 de los individuos pertenecen a provincias del nordeste de España y dado el elemento racial predominante en ellas no resulta aventurado afirmar que el tipo mediterráneo se halla en mayoría.

En los cuadros 1 y 2 figuran las distribuciones de umbrales para las distintas edades pudiendo comprarse que la mayoría de los individuos tienen edades comprendidas entre los 14 y los 40 años. La edad media es de 22,9 años para los varones y 22,0 para las mujeres. Los valores umbral se determinaron siguiendo las indicaciones metodológicas de Harris y Kalmus. En la fig. 1 se

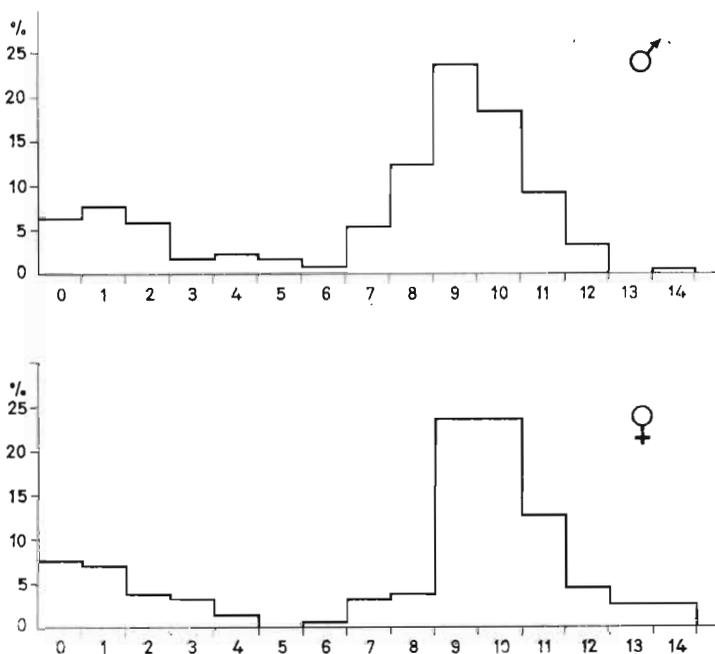


Fig. 1.— Distribución de frecuencias para los distintos umbrales de sensibilidad gustativa a la feniltiocarbamida en españoles.

representa gráficamente la distribución de frecuencias en ambas series.

En primer lugar se ha calculado para cada sexo el **umbral medio de sensibilidad gustativa**. Teniendo en cuenta que la edad media de ambas series así como la distribución de frecuencias para las distintas edades son relativamente parecidas, los valores obtenidos pueden compararse directamente, resultando un promedio de 7,32 para el sexo masculino y de 7,96 para el femenino. Se comprueba, por tanto, que la sensibilidad media de las mujeres es ligeramente superior a la de los hombres lo que coincide con los resultados obtenidos por otros investigadores en distintas poblaciones humanas.

También se han comparado ambas distribuciones mediante el cálculo de la  $\chi^2$  para lo cual se reunieron las clases con frecuencias exiguas (4, 5 y 6 por un lado y 12, 13 y 14 por otro) resultando una tabla de contingencia  $2 \times 10$ . El valor de la  $\chi^2$  obtenido señala diferencias significativas entre ambas series ( $\chi^2 = 20,31$ ; para 10 grados de libertad  $P = 5 - 2$  por 100).

Es también importante establecer la **proporción de no gustadores** entre los españoles. El antimodo puede situarse entre las clases 5 y 6 para la serie masculina. En la femenina la distinción entre gustadores y no gustadores es inmediata toda vez que la distribución es discontinua, quedando la clase 5 sin variante alguna. Reuniendo las dos series en una sola, la posición del antimodo entre los umbrales 5 y 6 aparece aún más convincente. Por otra parte, conviene también señalar que la posición del antimodo en las distintas categorías de edades no sufre variación efectiva.

De acuerdo con lo que antecede se obtienen las siguientes frecuencias:

	<u>No gustadores</u>	<u>Gustadores</u>	<u>TOTAL</u>	<u>% de no gustadores</u>
Serie masculina ...	57	162	219	26,0 ± 2,96
Serie femenina ...	36	121	157	22,9 ± 3,35
Total .....	93	283	376	24,7 ± 2,22

Puede comprobarse que al igual que en otras poblaciones (Leguebe, 1963), la frecuencia de no gustadores es mayor entre los

varones pero la diferencia carece de significación estadística  $\chi^2 = 0,47$ ; para 1 grado de libertad,  $P \simeq 50$  por 100).

Por último, interesa la comparación con los demás grupos humanos atendiendo a la proporción de no gustadores. Es de consignar que los datos de que se dispone obtenidos mediante el empleo de diluciones progresivas con prueba de discriminación son aún insuficientes para establecer la sistemática racial de este carácter (Pons, 1961). Puede señalarse no obstante, que las poblaciones de la Europa occidental presentan, en general, frecuencias elevadas (entre 17 y 32 por 100 de no gustadores) y que la serie española aquí analizada queda incluida en el ámbito de variación de las mismas. Los esquimales se sitúan junto a los európidos, lo cual también sucede, por ejemplo, con diversas características dermopapilares (Pons, 1952 y 1953). También presentan frecuencias elevadas diversas poblaciones de la India, mientras que los amerindios, lapones, negros, chinos y japoneses quedan con frecuencias bajas (entre 1 y 12 por 100). Los malayos muestran valores intermedios.

## RESUMEN

En este trabajo se investiga la capacidad gustativa a la feniltiocarbamida (P. T. C.) en una serie de españoles (219 varones, 157 mujeres). Para cada individuo se determinó su sensibilidad umbral siguiendo las indicaciones metodológicas de Harris y Kalmus. El umbral medio de sensibilidad resulta ligeramente superior en la serie femenina (varones = 7,32; mujeres = 7,96) y la frecuencia de no gustadores entre los españoles es de  $24,7 \pm 2,22$  por 100. Se efectúan algunas consideraciones acerca de la genética y sistemática racial de este carácter.

## RESUME

Dans ce travail on étudie la sensibilité gustative à la phenylthiocarbamide (P. T. C.) dans une serie de 376 individus espagnols (219 hommes et 157 femmes). Pour la determination du seuil de sensibilité nous avons employé la technique de Harris et Kal-

mus. On trouve que le seuil moyen de sensibilité est légèrement supérieur dans l'échantillon féminin (hommes = 7,32; femmes = 7,96). La proportion de non-goueurs parmi les espagnols est  $24,7 \pm 2,22$  %. Quelques aspects concernant la génétique et la systématique raciale de ce caractère ont été considérées.

## SUMMARY

Taste sensitivity to phenylthiocarbamide (P. T. C.) was investigated in 376 Spaniards (219 males and 157 females) by the Harris and Kalmus technique. The average threshold is somewhat higher in females than in males (males = 7,32; females = 7,96). The frequency of non-tasters in Spaniards is  $24,7 \pm 2,22$  %. Some remarks about genetics and racial systematics of this trait are reported.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit untersucht nach der Methode von Harris und Kalmus die Geschmacksempfindlichkeit für Phenylthiocarbamid (P. T. C.) bei 376 Spaniern (219 Männern und 157 Frauen). Die mittlere Empfindlichkeitsschwelle liegt bei den Frauen etwas höher (bei den Männern = 7,32, den Frauen = 7,96). Die Häufigkeit der Nichtschmecker beträgt  $24,7 \pm 2,22$  %.

Zur Genetik und zur Rassensystematik dieses Merkmals werden einige Ausführungen gemacht.

## PUBLICACIONES CITADAS

FOR, A. L. (1932).—The relationship between chemical constitution and taste. *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash*, 18: 115-120. Cit. en Harris y Kalmus (1949).

HARRIS, H. Y KALMUS, H. (1949).—The measurement of taste sensitivity to phenylthiourea (P. T. C.), *Ann. Eugen.* 15: 24-31. Londres.

LEGUEBE, A. (1963).—Sex differences in tasting P. T. C. *Life Sciences*, núm. 5, 337-342. Pergamon Press. U. S. A.

PONS, J. (1952).—Impresiones dermopapilares en estudiantes universitarios barceloneses. *Trab. Inst. "Bernardino de Sahagún": de Antropología y Etnología (C. S. I. C.)*, XIII, núm. 2. Barcelona.

PONS, J. (1953).—Differentialdiagnose verschiedener Rassengruppen nach der Hautleisten analyse. *Homo*, IV; 131-134. Göttingen.

PONS, J. (1955).—Taste sensitivity to phenylthiourea in Spaniards. *Human Biology*, 27: 153-160. Detroit.

PONS, J. (1960).—La capacidad gustativa para la feniltiocarbamida en una serie de 181 pares de hermanos. Confirmación de la hipótesis de herencia monómera autosómica. *Genética Ibérica (C. S. I. C.)* XII: 173-186. Madrid.

PONS, J. (1961).—Capacidad gustativa a la feniltiocarbamida en araneses. *Trab. Inst. "Bernardino de Sahagún" (C. S. I. C.)*, XV: 143-153. Barcelona.

SALDANHA, P. H. (1956).—Apparent pleiotropic effect of genes determining taste thresholds for phenylthiourea. *The Lancet*, July, 14, 74.

SALDANHA, P. H. (1958).—Associação entre sensibilidade à feniltiouréia e resistência hereditária à tuberculose. *Anais da Acad. Brasil, de Ciências*, 29, número 4. Rio de Janeiro.

# TABLAS PARA LA IDENTIFICACION MINERALOGICA EN EL MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA

POR

LUIS C. GARCIA DE FIGUEROLA

Los estudios de mineralogía y petrología mediante el microscopio de luz polarizada constituyen, hoy por hoy, el método más valioso para la identificación de los minerales llamados petrográficos. Para este fin son frecuentes los libros que describen los caracteres ópticos de los minerales. Pero no son todos ni mucho menos los que incluyen un resumen o unas tablas en las que partiendo de los caracteres se pueda llegar a determinar la especie mineralógica. Concretamente no conocemos ningún manual de este tipo en lengua española y creemos interesante la publicación de unas tablas que puedan ser manejadas por personas no muy especializadas y que quieran emplear el microscopio polarizante.

Este tipo de publicaciones se suelen construir con dos criterios distintos. Uno (como el empleado por Denaeher) responde a un gran rigorismo sistemático construyendo en realidad una única tabla en la que se van haciendo divisiones sucesivas según las propiedades que nos indica la marcha. Este método obliga a incluir columnas con datos marginales al plan general so pena de obtener una dicotomía de muy difícil manejo.

El otro criterio, más usado por los americanos, consiste en la agrupación de los minerales en varias tablas o cartas independientes entre sí y en las que solamente se emplea uno, dos o tres caracteres ópticos.

Elegimos este segundo procedimiento pues la experiencia nos ha demostrado que para los no muy prácticos es mejor determinar los caracteres por separado prescindiendo de alguno que nos resulte dudoso, sin que por ello haya de interrumpirse la determinación.

Para una mayor facilidad en el manejo práctico de las tablas nos parece muy oportuno la idea de Kerr del empleo de fichas en las que se vayan anotando los datos observados. La que incluimos a continua la hemos empleado con buen éxito en este laboratorio y puede servir de guía para el manejo de las tablas.

Transparencia .....	
Isotropía .....	
Forma .....	
Coloración .....	Pleocroismo .....
Índice de refracción	} Con reacción al bálsamo .....
Minerales posibles .....	
Carácter óptico .....	
Signo óptico .....	
Dispersión .....	
Valor aproximado de 2V .....	
Datos adicionales .....	
Mineral determinado .....	

La transparencia u opacidad de los minerales en las preparaciones petrográficas permite establecer dos grupos bien definidos y de interés muy desigual en estos trabajos. Los minerales opacos son relativamente poco frecuentes como constituyentes normales de las rocas. Por otra parte un estudio óptico de los mismos, realizado con detalle, requiere el empleo de la luz reflejada con preparaciones no transparentes. Los opacos más frecuentes en las preparaciones petrográficas van indicados en la tabla I.

Para las observaciones de la isotropía y anisotropía no se incluye tabla especial. Es un carácter muy bien identificable y lo empleamos como subdivisión en muchas de las siguientes.

En la tabla II presentamos los minerales por la forma más frecuente en que los podemos encontrar. Como los términos empleados de equigranulares, tabulares, etc., se prestan a interpretaciones varias añadimos unos dibujos esquemáticos debajo de los términos correspondientes. Dentro de cada grupo hacemos la distinción entre opacos y transparentes y dentro de estos últimos en isótropos y anisótropos.

Lleva esta tabla tres apéndice. Uno de ellos para indicar los minerales que más frecuentemente aparecen en formas euédrales de los distintos sistemas. Pero como las secciones de los sistemas tetragonal y hexagonal pueden presentarse muy similiares, van reunidos en un solo apartado. Lo mismo ocurre con las formas rómbicas triclinicas y monoclinicas.

El apéndice segundo está dedicado a algunas asociaciones típicas de cristales de un mismo mineral. En el tercero indicamos asociaciones de dos minerales diferentes que presentan carácter gráfico.

La tabla III está dedicada a la coloración de los minerales transparentes comenzando por dividirlos en incoloros y coloreados. Los primeros los subdividimos en isótropos y anisótropos, y añadimos algunas observaciones específicas para cada mineral. Los coloreados también van divididos en isótropos y anisótropos. Estos últimos quedan en dos grupos; los poco o nada pleocróicos y los claramente pleocróicos, indicando aquí los colores más discernibles del cambio continuo de coloración.

La IV incluye los minerales que presentan de forma clara líneas de exfoliación. La dividimos en tres apartados: con un solo sistema, con dos, y con tres. Cada uno de estos en isótropos y anisótropos. Detrás de algunos minerales figura la indicación (R) con lo que queremos indicar que es relativamente raro la observación en él de las líneas de exfoliación.

La V contiene los minerales por su índice de refracción. Dado que la mayoría de las veces en los trabajos sobre lámina

delgada lo que se realiza es una comparación de relieves con los minerales inmediatos o con el bálsamo establecemos la escala de relieves siguiente:

Relieve	Valor de N
Negativo .....	< 1,54
Bajo .....	1,54 — 1,60
Medio .....	1,60 — 1,70
Alto .....	1,70 — 1,85
Muy alto .....	1,85 — 2,00
Extremadamente alto .....	> 2,00

Cuyos términos tomamos de la obra de Wahlstrom si bien modificamos algo sus límites por motivos de sencillez, pues, este autor tiene en cuenta la variabilidad del valor de N en un mismo mineral. En la tabla nosotros damos casi siempre un solo valor empleando las fórmulas  $N = 1/3 (N_g + N_m + N_p)$ ; y  $N = 1/3 (N_e + 2N_o)$  según se trate de uniáxicos o biáxicos. Sólo en unos pocos ponemos dos valores cuando éstos son muy extremos.

Dividimos las tablas en dos apartados: Isótropos y anisótropos, y dentro de cada uno se ordenan los minerales por el valor creciente del índice con lo cual queda también creciente la escala del relieve.

Para la birrefringencia hemos dispuesto la tabla VI ordenando los minerales por su valor creciente y añadiendo como un dato auxiliar en la identificación la coloración del mineral.

Por último en la tabla VII comenzamos por separar los minerales uniáxicos de los biáxicos. En los primeros, junto con el sistema cristalino y el signo óptico ponemos algunas observaciones referentes a las figuras de interferencia. Para los biáxicos añadimos el valor de  $2V$  y en las observaciones, casi siempre el carácter de la dispersión y el plano de los ejes ópticos. Empleamos las abreviaturas de **Disp.** para la dispersión, **Opt.** para óptico, y **Ca.** para casi.

Sólo nos resta añadir que para la confección de estas tablas hemos empleado la siguiente bibliografía.

## BIBLIOGRAFIA

DEER, W. A., HOWIE, R. A. and ZUSSMAN, J.—*Rock Forming Minerals*. Longmans, 1962.

DENAEYER, M. E.—*Tableaux de Pétrographie*. Lamarre, Paris, 1951.

JOHANNSEN, A.—*Essentials for the Microscopical determination of Rock Forming Minerals and Rocks in Thin Sections*. Univ. of. Chicago Press., 1928.

KERR, P. F.—*Optical Mineralogy*. McGraw-Hill, 1959.

SAN MIGUEL DE LA CAMARA, M. y MARTINEZ STRONG, P.—*Estudio de los minerales petrográficos*. Imp. Aguirre, Madrid, 1945.

WAHLSTROM, E. E.—*Petrographic Mineralogy*. John Wiley & sons., 1955.

WINCHELL, A. N.—*Elements of Optical Mineralogy*. 4th. ed. John Wiley & sons., 1951.

TABLA I

Minerales opacos más frecuentes en las rocas

MINERAL	Color con luz reflejada	Observaciones
Leucoxeno	Blanco mate	Frecuentemente rodeado de otras masas opacas de minerales de Ti.
Limonita	Amarillo o pardo rojizo	En masas irregulares, porosas o pisolíticas. Hacia los bordes puede ser traslúcido en tonos rojos.
Cromita	Negro acero o gris	En cristales o granos irregulares. También puede ser traslúcido hacia los bordes.
Magnetita	Negro o gris acero	En granos o secciones de octaedros.
Ilmenita	Negro violeta	En granos o cristales. Frecuentemente ligado a la magnetita y alterado a leucoxeno.
Grafito	Negro mate	Fulverulento. En granos o laminar.
Pirita	Amarillo blanquecino a amarillo latón.	Secciones triangulares y rectangulares con vértices perfectos. Se altera a limonita.
Pirrotina	Pardo rosáceo o rojizo	Casi siempre en masas irregulares.
Calcopirita	Amarillo claro	En cristales o granos.
Hematites	Gris acero o negro	En láminas cristales o masas irregulares. Puede presentar los bordes traslúcidos en color rojizo.

TABLA II

Formas más frecuentes en que se presentan algunos minerales

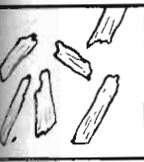
<p>OPACOS O CRIPTO-CRISTALINO</p>	<p>Opalo.—Alofano.— Limonita.— Leucoxeno.—Vidrio.— Alunita.—Antogorita.— Gibbsita.—Limonita.— Boehmita.— Calcedonia.—Sericita.— Clorita.— Minerales arcillosos.— Diaspora.— Zeolitas.</p>		
<p>QUIGRANULARES</p> 	<p>Opacos</p>	<p>Magnetita.— Ilmenita.— Pirita.— Calcopirita.— Pirrotina.</p>	
<p>Transparentes</p>		<p>Isótropos</p>	<p>Granates.—Sodalita.— Leucita.—Fluorita.— Analcima.— Perowskita.— Espinelas.— Hauyina.</p>
		<p>Anisótropos</p>	<p>Cuarzo.— Rutilo.— Casiterita.— Anhidrita.— Apatito.— Olivino.— Humitas.— Zircon.— Topacio.— Andalucita.— Axinita.— Allanita.— Cordierita.— Esfena.— Glauconita.— Ambligonita.— Feldespatos.— Augita.— Berilo.— Epidota.— Diopsido.— Dolomita.— Calcita.— Magnesita.— Pigeonita.— Melilita.</p>
<p>TABULARES</p> 	<p>Opacos</p>	<p>Ilmenita.—Hematites.</p>	
<p>Transparentes</p>		<p>Isótropos</p>	<p>Analcima.—Sodalita.</p>
		<p>Anisótropos</p>	<p>Aragonito.— Barita.— Celestina.— Yeso.— Egirina.— Turmalina.— Epidota.— Piedmontita.— Prehnita.— Cianita.— Feldespatos.— Humanitas.— Datolita.— Carbonatos.— Cordierita.— Melilita.— Monacita.— Estaurolita.— Zoisita.— Escapolitas.— Andalucita.— Monticellita.</p>
<p>PRIMARIAS O COLUMNARES</p> 	<p>Opacos</p>	<p>Magneita.—Pirita.—Oligisto.—Grafito.</p>	
<p>Transparentes</p>		<p>Isótropos</p>	<p>Analcima.—Sodalita.</p>
		<p>Anisótropos</p>	<p>Corindón.— Feldespatos.— Cancrinita.— Nefelina.— Piroxenos.— Espodumena.— Anfíboles.— Berilo.— Escapolitas.— Idocrasa.— Topacio.— Cianita.— Andalucita.— Zoisita.— Estaurolita.— Micas.— Cloritas.— Aragonito.— Rutilo.— Wollastonita.</p>

TABLA II (continuación)

<p>ACICULARES</p> 	Opacos	Goethita.—Ilmenita.—Rutilo.	
	Transparentes	Isótropos	
		Anisótropos	Natrolita.— Estilbina.— Turmalina.— Silimanita.— Mullita.— Aragonito.— Egirina.— Apatito.— Arfvedsonita.— Riebeckita.— Cummingtonita.— Grunerita.— Tremolita.— Actinolita.— Yeso.— Zeolitas.— Zircón.

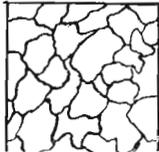
(Apéndice 1.º)

Minerales que frecuentemente se encuentran en formas euhedrales

<p>En secciones del sistema REGULAR</p>	Opacos	Pirita.— Magnetita.—Espinelas.—Calcepirita.
	Transparentes	Fluorita.— Espinelas.— Perowskita.— Leucita.— Sodalita.— Hauyina.— Granates.— Analcima.— Lapislazuli.— Periclasa.
<p>En secciones de los sistemas TETRAONAL y HEXAGONAL</p>	Transparentes	Cuarzo.— Corindon.— Melilita.— Calcita.— Dolomita.— Idocrasa.— Zircón.— Escapolitas.— Apatito.— Turmalina.— Nefelina.— Berilo.— Rutilo.
<p>En secciones de los sistemas ROMBICO, MONOCLINICO y TRICLINICO</p>	Transparentes	Olivino.— Estaurolita.— Monticellita.— Andalucita.— Zoisita.— Monacita.— Anfíboles.— Piroxenos.— Epidota.— Feldespatos.— Titanita.

(Apéndice 2.º)

Asociaciones frecuentes de cristales de un mismo mineral

<p>Asociación en Mosaicos</p> 	<p>Cuarzo.— Calcita.— Dolomita.— Sideita.— Analcima.— Arcillas.— Topacio.— Cordierita.— Escapolitas.— Wollastonita.— Olivino.— Epidota.— Gibbsita.— Calcedonia.— Aragonito.— Algunos piroxenos y algunos anfíboles.</p>
---	---

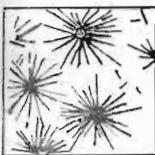
Apéndice 2.º (continuación)

Asociación en  
láminas



Micas.—Cloritas.— Arcillas.—Grafito.— Brucita.—Andalucita.— Epidota.— Aragonito.—Baritina.— Melilita.—Algunos piroxenos y algunos anfíboles.

Asociación en  
fibras radiadas



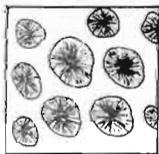
Turmalina.—Proclorita.—Pirofilita.— Gibbsita.— Aragonito.— Dumortierita.—Cummingtonita.—Natrolita.

Asociación en fibras  
aciculares



Aragonito.—Turmalina.— Escolecita.— Thonsonita.— Yeso.— Brucita.— Wollastonita.—Jadeita.— Silimanita.—Crisotilo.— Pirofilita.—Mesolita.— Algunos anfíboles.

Asociaciones en  
esferulitos



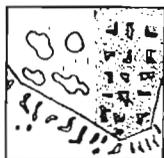
Dahlita.— Siderita.—Calcita.— Cristobalita.— Calcedonia.— Prehnita.—Pirofilita.—Natrolita.

Asociaciones en  
Oolitos



Calcita.—Dolomita.—Gibbsita.—Colofano.

Intercrecimientos  
Gráficos



Cuarzo y feldespatos.— Feldespatos potásicos y feldespatos calcosódicos.—Cuarzo y estaurolita.— Cuarzo y turmalina.—Cuarzo y granates.— Aandalucita y corindón.—Leucita y vidrio.

TABLA III

A) Minerales transparentes incoloros

	MINERAL	OBSERVACIONES
Isótopos	Vidrios volcánicos	En masas amorfas.
	Opalo	Frecuentemente en esferulitos. Puede tener un tinte amarillento.
	Fluorita	En cristales o granos. Superficie "Chargriné". Frecuentemente presenta un bandeo o puntos de tonos púrpura.
	Leucita	En cristales redondeados. Si son grandes y con buena iluminación pueden tener maclas polisintéticas. Con inclusiones ordenadas.
	Haiüyna	En cristales y granos. Inclusiones opacas hacia los bordes. A veces es algo violeta.
	Analcima	En cristales o granos. Puede tener algo de anisotropía.
	Sodalita	Con anomalías ópticas. Puede aparecer débilmente coloreada.
	Noseana	Frecuentes inclusiones opacas.
	Espinelas	Solo son transparentes si la preparación es muy fina.
	Periclasa	En pequeños cristales y granos redondeados.
	Espesartita	Con anomalías ópticas. A veces algo coloreada.
Grosularia	Se altera fácilmente a cloritas.	
Anisótopos	Ortosa	En cristales, microlitos o granos. Maclas de dos individuos. Se altera a caolín y sericita.
	Sanidin a	En cristales y microlitos alargados.
	Microclina	Con maclas polisintéticas que se cruzan perpendicularmente.
	Anortosa	Maclas idénticas a la microclina pero más finas.
	Adularia	Es una forma de la ortosa de baja temperatura.
	Plagioclasas	En cristales tabulares, zonados, microlitos o granos. Típicas maclas polisintéticas.
	Nefelina	En granos o formas hexagonales o prismáticas.
	Cuarzo	En cristales y granos. Sin alteraciones.
	Calcedonia	En agregados de bajo índice de refracción.
	Escapolitas	En cristales, prismáticos y granos.
Ceolitas	Frecuentemente son minerales secundarios y aparecen como fibras o cristales columnares.	

TABLA III (continuación)

	MINERAL	OBSERVACIONES
Anisótropos	Enstatita	En formas prismáticas. Se altera fácilmente a serpentinas.
	Diópsido	En cristales y granos. Puede ser coloreado y con tendencia zonal.
	Dialaga	En láminas grandes o granos. A veces en formaciones poiquiliticas. Puede ser coloreada.
	Pigeonita	En microlitos, granos o cristales. Maclas polisintéticas. Puede ser coloreada.
	Jadeita	En fibras entrecruzadas o agregados granulares o columnares. Más frecuentemente es coloreada.
	Espodumena	Frecuentemente en cristales euhedrales tabulares.
	Antofilita	A veces coloreada y débilmente pleocróica.
	Cummingtonita	A veces algo coloreada.
	Tremolita	En fibras y láminas pequeñas. A veces algunas variedades son algo verdosas.
	Zoisita	En agregados columnares o cristales euhedrales. Si contiene manganeso aparece de tonos rosados.
	Clinozoisita	Frecuentemente en agregados columnares.
	Epidota	En granos y prismas. A veces es coloreada y pleocróica.
	Olivino	En granos o cristales euhedrales. Los más ricos en hierro pueden tener coloración amarilla.
	Monticellita	Caracteres similares al olivino.
	Humitas	Pueden ser amarillentas o pardas.
	Idocrasa	En agregados columnares, granudos o cristales bastante euhedrales.
	Zircón	En formas prismáticas o granos incluidos en otros minerales y muchas veces con halos pleocróicos.
	Axinita	Puede presentar tonos violeta si es algo gruesa la preparación.
	Andalucita	Puede tener coloración rosa a manchas pleocróicas.
	Silimanita	En fibras finas o agregados de pequeños cristales.
Distena	Puede ser azul pálido.	
Berilo	En cristales prismáticos con frecuentes inclusiones líquidas.	
Cordierita	Aspecto similar al cuarzo.	
Wollastonita	En agregados fibrosos o columnares.	
Moscovita	En láminas con exfoliación patente.	

TABLA III (continuación)

	MINERALES	OBSERVACIONES
Anisótropes	Sericita	En láminas o agregados finos.
	Lepidolita	Muy parecida a la moscovita.
	Talco	En agregados granudos y esferulitos.
	Arcillas	En agregados criptocristalinos, o cristales difícilmente discernibles. En cristales mayores aparecen las formas de gusanos. Pueden tener un ligero tinte amarillento.
	Crisotilo	En fibras cortas.
	Prehnita	Frecuentemente en agregados de tendencia esferulítica.
	Corindón	De hábito tabular o prismático.
	Diaspora	En cristales tabulares o agregados muy finos. Puede ser ligeramente azulado.
	Brucita	En láminas o agregados de tendencia fibrosa.
	Calcita	El relieve cambia con la orientación.
	Dolomita	Características similares a la calcita.
	Magnesita	Características similares a la calcita.
	Siderita	Características similares a la calcita. Puede tener manchas e inclusiones amarillas o rojas por procesos de alteración.
	Aragonito	Con estructura columnar o fibrosa.
	Baritina	Frecuentemente en agregados granulares.
	Celestina	Es similar a la baritina.
	Anhidrita	En agregados de cristales irregulares.
	Yeso	Tiene relieve más bajo que la anhidrita.
	Monacita	En cristales muy pequeños y de tendencia euهدral.
	Apatito	En cristales prismáticos muy pequeños o alargados.

TABLA III (continuación)

B) Minerales transparentes coloreados poco o nada pleocróicos

Isótopos	Rojo	Espinales.—Piropro.—Alamadino.—Perowskita.	
	Rojo pálido	Espinelas — Piropro.—Espesartita.— Perowskita.— Sodalita.—Fluorita.	
	Naranja	Perowskita.	
	Pardo	Almadino.— Perowskita.— Fluorita.— Picotita.— Melanita.—Esfalerita.	
	Amarillo	Picotita.— Sodalita.— Fluorita.— Perowskita.— No-seana.—Grosularia.—Colofano.—Esfalerita.	
	Verde	Fluorita.— Pleonastro.—Hercinita.— Uwarowita.— Perowskita.	
	Azul	Fluorita.—Sodalita.—Espinelas.—Häüyna.	
	Violeta	Fluorita.—Perowskita.	
Gris	Häüyna.		
Anisótopos	Poco o nada pleocróicos	Rojo	Hematitee — Casiterita.—Dumortierita.
		Pardo	Idocrasa.— Diopsido.— Augita.—Dialaga.—Zucon.— Casiterita.— Anatasa.— Rutilo.— Gibbsita.—Humitas.—Iddingsita.— Titanita.
		Amarillo	Casiterita.— Estauroлита.— Rutilo.— Monacita.—Cancrinita.— Melilita.—Olivino.—Humanitas.—Titanita.
		Verde	Antigorita.— Pennina.—Proclorita.— Chamosita.— Augita.—Idocrasa.— Glauconita.— Actinota.—Diopsido.— Pigeonita.— Hedembergita.— Augita egrinica.—Egrina.— Jadeita.—Tremolita.—Epidota.—Titanita.
		Violeta	Augita titanifera.—Rutilo.—Axinita.
		Gris	Casiterita.— Chamosita.— Cloritoide.— Pigeonita.—Diópsido.—Augita.
		Azul pálido	Dispora.— Lazurita.—Cianita.— Dumortierita.

TABLA III (continuación)

Anisotropos	Claramente pleocróicos	Verde-amarillo pálido	Clinocloro.— Chamosita.— Cloritoides.— Glauconita.— Glaucofan.— Augita egrinica.— Horblenda.— Pargasita.
		Rosa-Pardo o incoloro	Andalucita.— Lepidolita.— Zinnwaldita.—Thulita.
		Verde-Azul	Riebequita.—Cloritoides.— Turmalina.—Arfvedsonita.— Ferrohastingsita.
		Rojo-Pardo-Verde	Hyperstena.— Humitas.— Horblenda.—Biotita.
		Amarillo fuerte-Amarillo pálido	Estauroлита.— Humitas.— Clinohumitas.—Turmalina.— Astrofilita.— Titanita.
		Incoloro-Pardo	Flogopita.— Grunerita.— Cummingtonita.—Titanita.
		Pardo oscuro-Pardo claro	Biotita.—Turmalina.— Horblenda basáltica.—Allanita.—Antofilita.— Cummingtonita.—Humitas.
		Pardo-Amarillo	Biotita.— Estauroлита.— Turmalina.—Horblenda.—Horblenda basáltica.—Arfvedsonita.— Estilpnomelana.—Epidota.—Antofilita.
		Pardo-Verde	Biotita.— Turmalina.— Horblenda.—Epidota.— Esfena.— Estipnomelana.
		Verde oscuro-Verde claro	Horblenda.— Turmalina.— Actinota.
		Rojo-Naranja	Piemontita.
		Azul-Incoloro	Lazulita.—Dumortierita.
	Violeta-Rojo	Piemontita.	

TABLA IV

Minerales más importantes que pueden presentar líneas de exfoliación discernibles

A) Minerales de un solo sistema

Isótropos	Según (110) (100)	Analcima (R).—Sodalita (R). Periclasa.—Perowskita (R).
Anisótropos	Según (110)	Estroncianita.—Natrolita.
	(100)	Escapolitas.—Larnita.—Idocrasa (R).
	(001)	Apofilita.—Cloritas.—Brucita.—Grupo de las Arcillas (R). Verniculita.—Antigorita.—Moscovita.—Lepidolita.—Biotita.—Paragonita.—Pirofilita.—Prehnita (R).—Clinzoisita.—Epidota.—Cloritoides.—Clintonita.—Estilpnomelana.—Otreilita.—Topacio.
	(010)	Zoisita.—Estauroilita.—Silimanita.—Heulandita.—Thomsonita.—Monticellita (R). Cordierita (R).

B) Minerales de dos sistemas

Anisótropos	Según (001) y (010)	Sanidina.—Microclina.—Ortosa.—Anortosa.—Plagioclasas.—Hialofana.—Celsiana.
	(010) y (100)	Estilbina.—Olivino.—Distena.
	(100) y (001)	Pectolita.—Monacita.
	(001) y (110)	Apofilita.
	(010) y (110)	Witherita.—Diaspora.—Aragonito.—Natrolita.—Laumontita.
	(110) y a 87°	Grupo de los piroxenos.
	(110) y a 90°	Andalucita.
	(110) y a 55°	Grupo de los anfíboles.
	(10 $\bar{1}$ 1) y a 72-75°	Carbonatos de la serie de la calcita.
	(110) y a 113°	Titanita (R).

TABLA IV (continuación)

C) Minerales de tres sistemas

Isótropos	Halita (según el cubo). Fluorita (según el octaedro).
Anisótropos	Anhidrita, según (001), (010) y (100) (R). Axinita, según (001), (130) y (010) (R). Barita, según (001), (110) y (010) (R). Dialaga (100), (110) y $\bar{1}10$ . Distena (100), (010) y (001) (R). Yeso (010), (100) (R) y (111) (R). Wollastonita (010), (001) y $\bar{1}01$ .

TABLA V

Indice de refracción de los principales minerales petrográficos

## A) Minerales Isótopos

Relieve	Mineral	N
Negativo	Opalo	1.40 - 1.46
	Fluorita	1.434
	Halloysita	1.47 hasta 1.57
	Sodalita	1.483
	Analcima	1.487
	Silvina	1.490
	Noseana	1.495
	Häüyna	1.496
	Lapislázuli	1.50
	Leucita	1.509
	BALSAMO DEL CANADA	1.537
Bajo	Halita	1.544
	Colofano	1.57 hasta 1.62
Alto	Piropo	1.705
	Espinelas incol.	1.72
	Grosularia	1.735
	Periclasa	1.736
	Pleonastro	1.75
	Hercinita	1.80
	Espesartina	1.80
	Almandino	1.83
	Uwarowita	1.838
Muy alto	Melanita	1.895
Extremadamente alto	Picotita	2.05
	Cromita	2.07
	Perowskita	2.38
	Esfalerita	2.38 hasta 2.47

TABLA V (continuación)

Los vidrios volcánicos varían según su contenido en sílice desde 1,48 a 1,61 y la palagonita desde 1,48 a 1,64.

B) Anisótrpos

Relieve	Mineral	N
Negativo	Tridimita	1,47
	Cristobalita	1,486
	Cancrinita	1,510
	Sanidina	1,517
	Montmorillonita	1,519
	Ortosa	1,522
	Microclina	1,522
	Sepiolita	1,522
	Yeso	1,525
	Anortosa	1,527
	Albita	1,533
	Nefelina	1,540
	Calcita	1,486 hasta 1,658
	Dolomita	1,503 hasta 1,682
	Magnesita	1,515 hasta 1,717
	Aragonito	1,530 hasta 1,685
Bajo	Cordierita	1,54
	Oligoclasa	1,543
	Antigorita	1,544 hasta 1,564
	Cuarzo	1,547
	Escapolita	1,55 hasta 1,57
	Andesina	1,553
	Lepidolita	1,55 hasta 1,59
	Talco	1,56
	Labrador	1,563
	Gibbsita	1,57
	Drucita	1,57
	Bitownita	1,572
	Flogopita	1,58
	Pirofilita	1,58
	Berilo	1,582
	Anortita	1,583
	Anhidrita	1,587
	Clinocloro	1,59
Moscovita	1,59	
Sericita	1,59	
Paragonita	1,59	

TABLA V (continuación)

Relieve	Mineral	N
Medio	Topacio	1.615
	Glauconita	1.62
	Condrodita	1.62
	Eudialita	1.621
	Tremolita	1.621
	Celestina	1.625
	Antofilita	1.625
	Wollastonita	1.627
	Humitas	1.63
	Biotita	1.63 hasta 1,68
	Glaucofan	1.633
	Actinota	1.634
	Siderita	1.634 hasta 1,872
	Apatito	1.639
	Baritina	1.640
	Chamosita	1.640
	Turmalina	1.640
	Clinohumitas	1.642
	Olivino	1.65 hasta 1,85
	Melilita	1.658
	Enstatita	1.660
	Horblenda	1.662 hasta 1,722
	Silimanita	1.667
	Espodumena	1.670
	Jadeita	1.670
	Dialaga	1.680
	Riebequita	1.680
	Axinita	1.684
	Zoisita	1.698
	Alto	Augita
Adfvedsonita		1.701
Hiperstena		1.710
Pigeonita		1.715
Distena		1.720
Idocrasa		1.721
Clinozoisita		1.729
Cloritoides		1.730
Estaurolita		1.740
Epidota		1.750

TABLA V (continuación)

Relieve	Mineral	N
Alto	Piemontita	1,758
	Corindón	1,765
	Egirina	1,774
	Monacita	1,796 hasta 1,841
Muy alto	Circón	1,930 hasta 1,99
	Casiterita	1,997 hasta 2,093
Extremadamente alto	Titanita	2,008
	Anatasa	2,554
	Rutilo	2,609

TABLA VI  
Birrefringencia

Valor medio	Mineral	Coloración
0.001	Analcima	Incoloro.
	Leucita	Incoloro.
	Opalo	Incoloro o débilmente coloreado
	Perowskita	Amarillo, verde, rojizo, pardo o violeta.
0.002	Cristobalita	Incoloro.
0.003	Apatito	Incoloro.
	Idocrasa	Amarillo, rosa, verde o pardo.
	Tridimita	Incoloro.
0.004	Nefelina	Incoloro.
0.005	Hialofana	Incoloro.
	Sanidina	Incoloro.
	Zeolitas	Incoloro.
0.006	Melilita	Incoloro o amarillo pálido.
	Chabasita	Incoloro.
	Riebeckita	Pleocróico en amarillos, castaños o verdes.
	Arfvedsonita	Pleocróico en amarillos, verdes, azules o violetas.
	Berilo	Incoloro.
	Ortosa	Incoloro.
	Heulandita	Incoloro.
0.007	Antigorita	Incoloro o verde pálido.
	Anortoclasa	Incoloro.
	Albita	Incoloro.
	Microclina	Incoloro.
	Caolinita	Incoloro.
0.008	Cloritas	Verde.
	Andalucita	Incoloro o rosa pálido.
	Corindón	Incoloro, azul, rosa, pardo...
0.009	Plagioclasas	Incoloro.
	Topacio	Incoloro o de tonos muy suaves.
	Cuarzo	Incoloro.
	Celestina	Incoloro.
	Yeso	Incoloro.

TABLA VI (continuación)

0.010	Coriderita Axinita Otreilita	Incoloro. Incoloro. Incoloro.
0.011	Glaucofan Cloritoide Estilbina	Pleocróico, en azul, violeta, o verde. Pleocróico en verde, amarillo, pardo azul o índigo. Incoloro.
0.012	Natrolita Baritina	Incoloro. Incoloro.
0.013	Ortopiroxenos Estauroilita	Incoloros, amarillos, pardos o verdosos. Incoloro o tonos amarillos suaves.
0.014	Zoisita Boehmita	Incoloro o de colores pálidos. Incoloro.
0.015	Allainta Wollastonita Monticellitita Distena	Incoloro o verde, pardo, etc. Incoloro. Incoloro o de colores pálidos. Incoloro o de colores pálidos.
0.016	Espodumena	Incoloro o de colores pálidos.
0.017	Clinoenstatita	Incoloro o de colores pálidos.
0.018	Jadeita	Incoloro, verde, amarillo o pardo.
0.019	Brucita Lawsonita	Incoloro. Incoloro.
0.020	Escapolita Antofilita Vermiculita	Incoloro o de tonos muy pálidos. Incoloro, verde amarillo o pardo. Incoloro o de tonos pardos.
0.021	Arcillas Silimanita Ambligonita Mullita	Incoloro. Incoloro. Incoloro. Incoloro o rosa.
0.025	Pigeonita Augita Cancrinita	Incoloro, amarillo verdoso, pardo o rosa. Incoloro, verde, amarillo o pardo. Incoloro o de tonos pálidos.

TABLA VI (continuación)

0.026	Prehnita	Incoloro.
0.027	Clinozoisita Epidota Tremolita Actinita Diopsido Dialaga Hedenbergita Glauconita	Incoloro. amarillo, pardo o verdoso. Incoloro. amarillo, pardo o verdoso. Incoloro. amarillo, pardo o verdoso. Incoloro. amarillo, pardo, verde o rosa. Incoloro. amarillo o verde. Incoloro. amarillo o verde. Incoloro. amarillo o verde. Verde.
0.031	Cumingtonita	Verde, pardo o amarillo.
0.033	Turmalinas Paragonita	Incoloro. gris, verde, pardo, amarillo, o rosa. Incoloro.
0.036	Clinohumanita	Incoloro, amarillo, rosa, pardo o verde.
0.040	Talco Moscovita Sericita	Incoloro. Incoloro. Incoloro.
0.042	Egirina	Verde o pardo.
0.043	Olivino	Incoloro, verde, amarillo, pardo.
0.044	Anhidrita Datolita	Incoloro. Incoloro.
0.048	Pirofilita Diaspora	Incoloro. Incoloro.
0.050	Zircon Biotita Monacita	Incoloro o pardo muy suave. Amarillo, pardo, rojo o verdoso. Incoloro o pardo, verde o marillo.
0.056	Horblendas	Verdes, pardos o amarillos.
0.070	Estilpnomelana	Amarillo, verde o pardo.
0.095	Xenotima Casiterita	Varios colores. Incoloro o rosa, amarillo o verde.
0.118	Titanita	Incoloro, amarillo, rosa o verde.

TABLA VI (continuación)

0.148	Witherita	Incoloro.
0.150	Estroncianita	Incoloro.
0.155	Aragonito	Incoloro.
0.172	Calcita	Incoloro.
0.177	Dolomita	Incoloro.
0.191	Magnesita	Incoloro.
0.244	Siderita	Incoloro, amarillo o pardo.
0.300	Rutilo	Incoloro, amarillo, verde, rosa, etc.

TABLA VII  
A) Uniáxicos

Sistema Cristalino	Signo	Mineral	Observaciones
Tet.	+	Rutilo	Figuras difíciles de observar.  Buenas figuras en secciones basales. A veces parece biáxico.
	+	Zircon	
	+	Casiterita	
	-	Melilita	
	-	Escapolitas	
	-	Idocrasa	
Hex.	+	Cuarzo	Muy rara vez biáxico ( $2V = 10$ ). Puede aparecer biáxico ( $2V$ muy pequeño). Puede aparecer biáxico ( $2V = 30$ ).  Buenas figuras en secciones basales. Buenas figuras en secciones basales.
	+	Brucita	
	-	Corindon	
	-	Calcita	
	-	Dolomita	
	-	Magnesita	
	--	Siderita	
	-	Apatito	
	-	Nefelina	
	-	Cancrinita	
	-	Berilo	
	-	Turmalina	

B) Biáxicos

Sistema Cristalino	Signo	Mineral	2V	Observaciones
Rom.	-	Aragonito	18	Disp. débil. Dispersión débil. Plano de ejes (010). Plano de ejes opt. (001). Plano de ejes opt. (001). Dispersión débil. Plano de ejes opt. (010). Disp. débil. Plano ejes opt. (100). Disp. débil. Plano ejes opt. (010). Disp. débil. Plano de ejes opt. (010). Plano de ejes opt. (010). Disp. débil. Plano ejes Figuras difíciles de observar. Disp. fuerte. Plano ejes opt. (001). Disp. débil. Plano ejes opt. (010). Plano ejes opt. (010).
	-	Hiperstena	63-90	
	-	Fayalita	47-54	
	-	Monticellita	75-80	
	-	Andalucita	84	
	-	Antigorita	20-90	
	-	Cordierita	40-80	
	+	Baritina	36-37	
	+	Celestina	51	
	+	Anhidrita	42	
	+	Tridimita	35	
	+	Natrolita	60-63	
	+	Thonsonita	44-55	
	+	Enstatita	58-80	
	+	Melilita	20	

TABLA VII (continuación)

Sistema Cristalino	Signo	Mineral	2V	Observaciones
Rom.	+	Lawsonita	84	Disp. fuerte. Plano ejes opt. (010).
	+	Crisotilo	0-50	
	+	Prehnita	variable	Dispersión débil. Plano ejes opt. (010).
	+	Zoisita	30-60	Plano ejes opt. variable.
	+	Antofilita	70-90	Plano de ejes opt. (010).
	+	Forsterita	85-90	Plano de ejes opt. (001).
	+	Humitas	76-69	Disp. débil. Plano de ejes opt. normal a (010).
	+	Estauroлита	80-88	Plano de ejes opt. (100).
	+	Iddingsita	25-60	Disp. fuerte. Plano ejes opt. (010).
	+	Silimanita	20-30	Disp. fuerte. Plano ejes opt. (010).
	-	Ortosa	69-72	Plano ejes opt. normal a (010).
	-	Adularia	69-72	
	-	Sanidina	0-12	Liega a parecer uniáxico.
	-	Estibina	33	Plano de ejes opt. (010).
	-	Escolecita	36-56	Disp. fuerte. Plano ejes opt. normal a (010).
	-	Moscovita	30-40	Disp. débil. Plano ejes opt. normal a (010).
	-	Sericita	30-40	Disp. débil. Plano ejes opt. normal a (010).
	-	Lepidolita	40	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	-	Biotita	0-25	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	-	Flogopita	0-15	En sec. basales llega a parecer uniáxico.
	-	Chamosita	Ca. 0	
	-	Estilnomelana	Ca. 0	
	-	Talco	0-30	Disp. bien apreciable.
	-	Pirofilita	53-60	
	-	Montmorillonita	10-20	
	-	Illita	Ca. 0	Difícil de observar.
	-	Glauconita	16-30	
	-	Egirina	60-66	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	-	Gruncrita	79-86	Disp. débil. Plano ejes opt. (010). Difícil de observar.
	-	Tremolita	81-85	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	-	Actinota	77-86	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	-	Horblenda	52-85	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).

TABLA VII (continuación)

Sistema	Signo	Mineral	2V	Observaciones
Mon.	-	Hor. Basáltica	64-80	Disp. débil. Plano ejes cpt. (010).
	-	Glaucofan	0-68	Plano de ejes opt. (010).
	-	Epidota	69-89	Plano ejes opt. paralelo a (010).
	-	Arfvedsonita	Ca. 0	Plano ejes opt. normal a (010).
	-(+)	Riebeckita	40-90	Disp. fuerte. Plano ejes opt. normal a (010).
	-(+)	Allanita	0-123	
	-(+)	Augita egir.	70-120	Disp. media. Planos ejes opt. (010).
	-(+)	Pennina	20-60	Plano ejes opt. (010).
	+	Gibbsita	0-40	Disp. fuerte. Plano ejes opt. normal a (010).
	+	Yeso	58	Disp. fuerte. Plano ejes opt. (010).
	+	Monacita	6-19	Disp. fuerte. Plano ejes opt. normal a (010).
	+	Eulandita	0-48	Plano ejes opt. (010).
	+	Chabasita	0-32	
	+	Diopsido	58-60	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	+	Dialaga	59	Disp. débil.
	+	Augita	25-60	Disp. media. Plano ejes opt. (010).
	+	Pigeonita	0-30	Disp. media. Plano ejes opt. normal a (010).
	+	Edembergita	60	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	+	Jadeita	70-75	Plano ejes opt. (010).
	+	Espodumena	54-69	Plano ejes opt. (010).
	+	Cummingtonita	68-87	Plano ejes opt. (010).
	+	Clinzoisita	66-89	Disp. fuerte. Plano ejes cpt. (010).
	+	Clinohumanita	58-90	Plano de los ejes opt. normal a (010).
	+	Titanita	23-50	Dispersión fuerte.
	+	Proclorita	0-30	Plano ejes opt. (010).
	+	Piemontita	56-86	Disp. fuerte. Plano ejes opt. (010).
	+	Cloritode	36-63	Plano ejes opt. (010).

TABLA VII (continuación)

Sistema Cristalino	Signo	Mineral	2V	Observaciones
Tric.	-	Polihalita	70	Difícil de observar.
	-	Microclina	77-84	Difícil de observar por las maclas.
	-	Anortosa	43-54	Difícil de observar por las maclas.
	-	Bitownita	79-88	
	-	Axinita	70-75	
	-	Cianita	8?	Disp. débil.
	-	Wollastonita	39	Disp. débil. Plano ejes opt. (010).
	-	Caolinita	var.	Difícil de observar.
	-(+)	Andesina	76-90	Para An = 38, 2V = 90.
	(+)	Oligoclasa	82-90	Disp. débil. Para An = 17, 2V = 90.
	-	Labrador	76-90	Disp. débil. Para An = 68, 2V = 90.
	+	Albita	77-82	Disp. débil.

# REGIMENES TURBULENTOS DEL VIENTO EN ASTURIAS

POR

ANTONIO ESPURZ

Catedrático de Física Teórica y Experimental  
Meteorólogo excedente

## ANTECEDENTES CLIMATOLÓGICOS

En líneas generales, el clima en Asturias es análogo al que gozan las demás provincias costeras del mar Cantábrico, caracterizado por la gran bondad térmica durante todo el año en la faja próxima al mar, y por la abundancia en lluvia. Únicamente, para dar idea del clima de esta región, ya que la finalidad de este trabajo es otra, se resumen a continuación los valores medios de la temperatura y de la lluvia, calculados para el período 1926-1931, por haber sido éste año de los más completos en observaciones, registradas en los observatorios meteorológicos de Oviedo y Gijón.

### Observatorio de Oviedo

Temperaturas medias

Lluvia media anual

Max	Min	Media
17,3°C	9,2°C	13,3°C

Lluvia total.	Días de lluvia
1.061,3 mm.	147

### Temperaturas absolutas

Max 36,4°C	Fecha 25-8-1930
Min -3,6	Fecha 20.12-1931

### Observatorio de Gijón

Temperaturas medias			Lluvia media anual	
Max	min	Media	Lluvia total	Días de lluvia
16,8°C	10,4°C	13,6°C	1.053,2 mm	169

### Temperaturas absolutas

Max 28,0°C	Fecha 25-8-1926
Min -0,2°C	Fecha 24 y 26-12-1931

## BREVE RESUMEN HISTORICO DE LOS DOS OBSERVATORIOS ASTURIANOS

**Observatorio Meteorológico de Oviedo.**—Los estudios meteorológico comenzaron a realizarse en la Universidad de Oviedo como consecuencia de la Real Orden de 30 de mayo de 1846, pertinente a este respecto. A partir del año 1851, las observaciones meteorológicas fueron publicadas en resúmenes mensuales y anuales por esta Universidad para su vulgarización.

El Observatorio, desde el año 1846 al 1871 estuvo instalado en el jardín anejo a la Universidad, siendo trasladado en 1.º de abril de 1871 a la torre universitaria, cuya altura es de 22 metros sobre el pavimento del claustro.

En octubre de 1934, fue incendiada la Universidad quedando destruído el Observatorio, volviendo a su emplazamiento en el año 1942.

Siendo, por consiguiente, uno de los Observatorios meteorológicos más antiguos de España.

**Observatorio Meteorológico de Gijón.**—Este Observatorio fue instalado por el Servicio Meteorológico Nacional en el Cerro

de Santa Catalina de dicha villa, a la orilla del mar, en febrero de 1924. Siendo destruido posteriormente en el año 1936, reanudándose las observaciones en el año 1938 en un Observatorio provisional, servido por personal dependiente del Ministerio del Aire.

## ESTUDIO DINAMICO Y ESTRUCTURAL DEL VIENTO

El pretender una solución matemática al problema de la distribución y estructura del viento en regiones surcadas por sierras y núcleos montañosos en todas las direcciones, tal como sucede en Asturias, es casi menos que imposible. Sin embargo, una determinación aproximada de la estructura del viento puede obtenerse sin más, que recurrir a la teoría general de los flúidos y en particular a los conocimientos que se tienen hoy día de la turbulencia.

Si consideramos una masa de aire sometida a un gradiente uniforme de presiones, y aplicamos a esta masa la conocida teoría del "Movimiento relativo horizontal sobre la Tierra en rotación", tendremos la ecuación dinámica para un plano horizontal:

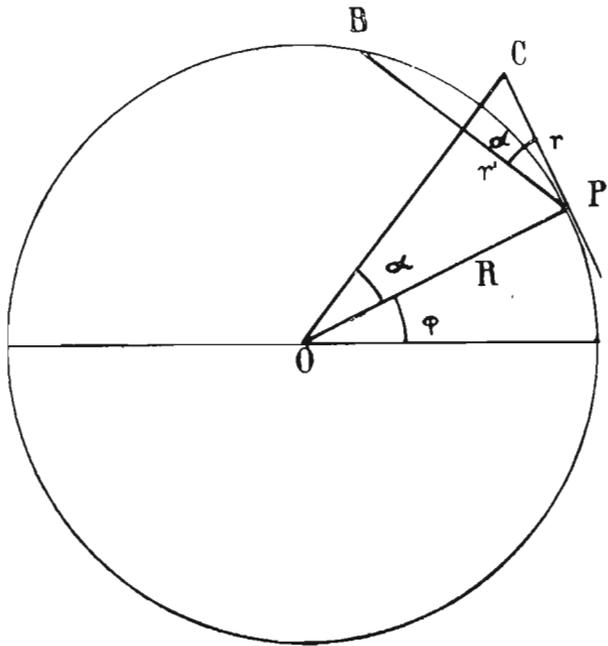
$$\text{grad. } p = 2 \rho V \omega \text{ sen } \varphi - \rho \frac{dV}{dt}$$

siendo  $\omega = 7,292 \cdot 10^{-5}$  rad.  $\text{seg}^{-1}$  la velocidad angular de la Tierra;  $\varphi$  la latitud del lugar;  $\rho$  la densidad del aire;  $V$  la velocidad del viento y  $p$  la presión.

Si el aire se moviera siguiendo un círculo máximo, la "aceleración de Coriolis"  $2V \omega \text{ sen } \varphi$ , representaría una aceleración transversa para todo plano horizontal en cualquier punto de la trayectoria. Mientras que la aceleración originada por la curvatura del camino (la cual existe lo mismo si  $\omega = 0$ ) es de carácter radial, y por consiguiente, sin componente apreciable en cualquiera de los planos horizontales.

Supongamos ahora, que el camino sigue un círculo menor, entonces tendremos que agregar al término  $2V \omega \text{ sen } \varphi$  la aceleración debida a la curvatura del camino, siendo ésta también independiente de  $\omega$ .

Para ello, representemos por O una sección del globo terrestre, considerado esférico, la cual contiene un diámetro PB del círculo menor considerado de radio  $r'$  (fig. 1), que puede representarse como la proyección del radio de curvatura  $r$  del camino horizontal, sobre el círculo menor. Llamando  $\alpha$  al ángulo que for-



**Fig. 1**

man dichos radios, tendremos  $r' = r \cos \alpha$ , de donde la aceleración debida a la curvatura del camino en el plano horizontal será:

$$\frac{V^2}{r} = \frac{V^2}{r'} \cos \alpha$$

Siendo C el centro de curvatura del camino horizontal, se deduce de la figura 1.

$$r' = R \operatorname{sen} \alpha \quad \frac{V^2}{r} = \frac{V^2}{R} \cot \alpha$$

Si el aire se moviera libremente, o sea, siguiendo trayectorias de inercia, entonces el viento no sería gobernado por ningún gradiente de presiones. Debiendo entonces, de equilibrarse las dos aceleraciones.

$$2V \omega \sin \varphi = \frac{V^2}{R} \cot \alpha$$

De acuerdo, con las fórmulas conocidas de los movimientos ciclónicos y anticiclónicos.

$$\begin{array}{ll} \text{Ciclones} & \text{grad. } p = 2\rho V\omega \sin \varphi + \frac{\rho V^2}{R} \cot \alpha \\ \text{Anticiclones} & \text{grad. } p = 2\rho V\omega \sin \varphi - \frac{\rho V^2}{R} \cot \alpha \end{array} \quad (1)$$

Estas ecuaciones dan el valor de la velocidad del viento, llamada "Velocidad del viento de gradiente". La dirección de estos vientos de gradiente, de acuerdo con lo previsto, es a lo largo de las isobaras, y su sentido es tal, que para sus movimientos en el hemisferio norte la presión baja se encuentra a la izquierda. Lo dicho sólo es aplicable cuando no existen fricciones apreciables entre el aire y la superficie terrestre. Sin embargo, éste no es el caso real, pues existen siempre rozamientos con la superficie del suelo ya que el aire posee viscosidad, lo cual contribuye para una velocidad determinada, a una constante absorción de la cantidad de movimiento de la corriente de aire. Esta absorción de energía, la tenemos patente al observar las energías cedidas por los vientos sobre los obstáculos, bien de tipo natural o que artificialmente coloca el hombre para obtener trabajo. También, la fricción se da sobre las superficies lisas ( p. e, las ondas producidas por el viento sobre la superficie de las aguas y sobre las arenas de los desiertos).

Bajo las más desfavorables condiciones, se reconoce la relación entre el viento y la presión, constituyendo un importante principio en la estructura de la atmósfera. Si se asciende más allá de los límites de la fricción, las diferencias halladas entre los valores teóricos y los experimentales, son muy pequeñas.

Shaw, en su "Manual of Meteorology" (1) al estudiar la estructura del viento, deduce que éste es un equilibrador de los gra-

dientes de presiones, los cuales a su vez, no sólo gobiernan las corrientes de aire, sino que contribuyen también a los estados de reposo.

De las expresiones (1) del viento de gradiente, el segundo miembro consta de dos términos:  $2\rho V\omega \operatorname{sen} \varphi$ , debido a la rotación de la Tierra, llamado "componente geostrófica". El otro,  $\rho \frac{V^2}{r}$  o su equivalente  $\rho \frac{V^2}{R} \cot \alpha$  es debido exclusivamente al movimiento circulatorio y se llama componente ciclostrófica".

Supongamos que disminuye  $\varphi$  (fig. 1) manteniéndose constantemente  $\alpha$ , p. e, al acercarnos al ecuador. La componente geostrófica se anula prácticamente, equilibrándose el gradiente con la segunda componente. Por otra parte, si aumenta  $\alpha$  p. e, con aire moviéndose sobre un círculo máximo ( $\varphi = \text{const}$ ), el segundo término es el que disminuye, confundándose el viento de gradiente con el geostrófico.

Teóricamente, prescindiendo de las pequeñas variaciones de la densidad, el viento de gradiente no debe de variar con la altura. Sin embargo, la experiencia confirma que existe variación con ella, tanto en intensidad como en dirección. El fenómeno de la turbulencia, es el que contribuye principalmente a que el viento observado en la superficie no coincida con el geostrófico. Generalmente, la variación diurna del viento sobre el suelo no sigue la correspondiente variación del gradiente barométrico, sino más bien con las fluctuaciones diurnas de temperatura. Llamando  $V_g$  al viento de gradiente y  $V_s$  al de superficie, la relación  $V_s/V_g$  aumenta con la temperatura del suelo. Desgraciadamente, con los datos que se poseen no es posible obtener una expresión definida de esta relación, pues además de tener cada cuadrante sus direcciones dominantes, también depende de otros factores —posición del Observatorio, fuerza del viento, hora del día, región climatológica, etc...— Dines (2) en sus investigaciones, halló regiones no turbulentas por encima de los dos Km. de altura, obteniendo relaciones entre los vientos y los gradientes de presión, pero en los niveles próximos al suelo obtuvo desviaciones considerables. Este autor, hasta alturas de 500 metros sobre el suelo, clasifica los vientos en tres clases. a) **Muy ligeros**, cuando la velocidad

a 500 m es menor de 4 m/seg. b) **Ligeros**, cuando la velocidad a esa altura está comprendida entre 4 y 10 m/seg. c) **Fuertes**, cuando la velocidad es mayor de 10 m/seg.

En la (figura 2), la curva a) para vientos muy ligeros, pone de manifiesto que el viento de superficie se aproxima mucho al geostrófico, separándose entre sí a medida que aumenta la velocidad.

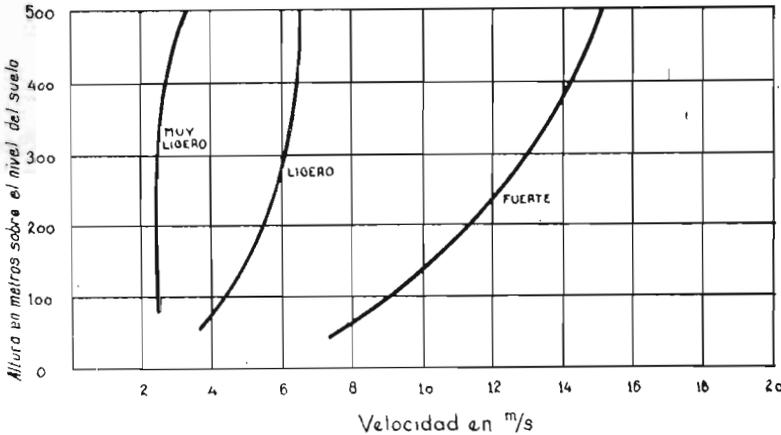


FIG. 2

Para explicar las variaciones diurnas de la velocidad del viento en los niveles bajos de la atmósfera, Taylor (3) empleó la teoría del transporte turbillionario, llegando a obtener dos resultados muy importantes. Uno de ellos es la expresión que liga el viento de superficie  $V_s$  con el geostrófico  $V_g$  y el ángulo  $\alpha$  (entre la dirección de las isobaras y el viento de superficie). Obteniendo la expresión:

$$\frac{V_s}{V_g} = \cos \alpha - \text{sen } \alpha$$

La otra conclusión hallada por Taylor es la siguiente: si el viento geostrófico se reduce a causa de la fricción con el suelo, la dirección del viento de superficie formará un ángulo con el an-

terior. Valiendo la fuerza de fricción  $F = 2 \times \rho \quad B \cdot Vg \operatorname{sen} \alpha$ , siendo  $B = \sqrt{\frac{\omega \operatorname{sen} \varphi}{\alpha}}$

Quedando relacionada la fuerza de fricción  $F$  con la velocidad del viento de superficie por las ecuaciones:

$$F = 0,0023 \rho V_s^2 \qquad 2 \times BVg \operatorname{sen} \alpha = 0,0023 V_s^2$$

siendo  $\alpha$  la conductividad turbillonaria.

La fuerza de fricción  $F$ , también llamada fuerza tangencial de rozamiento, se obtiene cuando se considera a la atmósfera equivalente a un flujo laminar, o sea, con un gradiente vertical de velocidades. Entonces, para un plano horizontal de altura  $z$ , en un régimen turbulento, pasarán a través de él en ambos sentidos masas de aire con velocidades diferentes, dando lugar a una pérdida de la cantidad de movimiento en las capas más celoces. La constante 0,0023 obtenida por Taylor será análoga a la constante a de la ley de Poiseuille para flúidos viscosos, donde se obtiene  $F = a \rho V^2$ .

Esta constante suele estar afectada en la atmósfera por el gradiente vertical de temperaturas y aumenta enormemente en los terrenos abruptos. Dinámicamente, sobre cada unidad de volumen de aire en el suelo actúan simultáneamente las siguientes fuerzas: La fuerza del gradiente  $G$ , cuyas componentes son  $G_x = G \cos \alpha$  y  $G_y = G \operatorname{sen} \alpha$ , la fuerza de la fricción  $F$  de componentes  $F_x$  y  $F_y$  y la fuerza desviadora de la Tierra  $-2 \rho V_s \omega \operatorname{sen} \varphi$ . Pudiendo tratarse las ecuaciones:

$$G \cos \alpha + F_x = 0$$

$$G \operatorname{sen} \alpha + F_y - 2 \rho V_s \omega \operatorname{sen} \varphi = 0$$

de donde se obtiene el ángulo  $\alpha$  que forma el viento de superficie con el de gradiente.

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{2 \rho V_s \omega \operatorname{sen} \varphi - F_y}{F_x}$$

Respecto a la conducción por turbulencia, el tratamiento es análogo a lo que sucede con las moléculas en la Teoría Cinética

de los Gases; es imposible dar separadamente el detalle de cada torbellino, pero en cambio, no es difícil obtener el valor medio de un gran número de ellos. A partir de consideraciones cinéticas, es obtenible la ecuación de propagación de los torbellinos. Para ello, consideremos una región de la atmósfera comprendida entre el suelo y la capa en la que se observa el viento de gradiente, esto quiere decir, que hemos tomado un estrato turbulento, en donde los torbellinos se mueven en todas las direcciones con velocidades diversas. Así se llega a la ecuación:

$$\rho \frac{du}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \rho \frac{\partial u}{\partial z} \right)$$

(Si  $u$  representa temperatura potencial,  $\kappa$  conductividad turbillonaria. Cuando  $u$  representa masas de vapor de agua,  $\kappa$  coeficiente de difusión turbillonaria. Si  $u$  representa velocidad,  $\gamma$  coeficiente de viscosidad turbillonaria).

Siendo  $\rho$  la densidad del aire y  $\frac{\partial u}{\partial z}$  el gradiente vertical de conducción. El valor de  $\kappa$  de acuerdo con Taylor será  $\frac{wd}{2}$  siendo  $w$  la componente vertical de la velocidad media debida a la turbulencia y  $d$  el diámetro medio del torbellino.

Cuando esta fórmula es aplicada a estratos turbulentos con alturas hasta 1 Km,  $\rho$  y  $\kappa$  pueden considerarse constantes quedando reducida la fórmula a

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \rho \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \text{ o también } \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\gamma_i}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

**Movimiento estacionario.**—Para un campo estacionario de vientos de gradiente, en cada nivel de coordenadas ( $x, y, z$ ), tomando:  $x$  al este,  $y$  al norte,  $z$  la vertical del lugar, tendremos:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 2 \rho \omega V_y \text{ sen } \varphi \quad ; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = -2 \rho \omega V_x \text{ sen } \varphi \quad ; \quad \frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g \quad (2)$$

Llamando  $\lambda = 2 V \omega \text{ sen } \varphi$  a la aceleración de Coriolis, las dos primeras ecuaciones (2) pueden ponerse en la forma siguiente:

$$(6) \quad \frac{\partial z}{\partial H} = g \rho \left( \frac{1}{Q} - \frac{d}{H} \right)$$

De las (4) y (5) tendremos:

$$(5) \quad \text{Se deduce de la ecuación tercera (2)} \quad \frac{\partial z}{\partial H} = g \frac{\partial s}{\partial p}$$

$$\frac{\partial p}{\partial s} = H \quad ; \quad \frac{\partial s}{\partial T} = Q$$

Llamando a los gradientes horizontales de presión y de temperatura según la dirección  $s$ , respectivamente

$$(4) \quad \frac{1}{dp} - p \frac{1}{T} = R \rho \quad ; \quad \frac{dp}{dp} - \frac{1}{T} = \frac{\rho}{p}$$

Derivando la ecuación de los gases perfectos se deduce:

Lo más frecuente es que vayan asociados los gradientes horizontales de presión y de temperatura, y entonces, para hallar las fórmulas de la variación del viento con la altura (en estado estacionario), comenzaremos calculando la variación vertical de los gradientes de las presiones.

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} = V_x \frac{\partial \ln T}{\partial \ln T} - g \frac{\partial \ln T}{\partial y} \quad ; \quad \frac{\partial V_y}{\partial V_y} = V_y \frac{\partial \ln T}{\partial \ln T} + \frac{\lambda}{g} \frac{\partial z}{\partial \ln T}$$

fórmulas:

perfectos  $\rho = \frac{RT}{p}$  y de la tercera ecuación (2), llegamos a las

en estas ecuaciones, obtenibles con la ecuación de los gases perfectos sustituyendo a lo largo de una isobara, los valores de  $\rho$  y de  $p$

$$- \frac{p V_x}{p} = \frac{1}{1} \left( \frac{\lambda}{1} \frac{\partial z}{\partial y} + V_x \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right) \quad ; \quad \frac{p V_y}{p} = \frac{1}{1} \left( \frac{\lambda}{1} \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\rho}{p} - V_y \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right)$$

ciente derivar respecto de  $z$ :

Para hallar la variación del viento con la altura, será suficiente

$$(3) \quad \frac{\partial V_y}{\partial p} = \frac{\lambda}{1} \frac{\partial p}{dp} \quad ; \quad \rho V_x = - \frac{\lambda}{1} \frac{\partial p}{dp}$$

Las ecuaciones (3) podrán tomar la forma:

$$\rho V_x = -\frac{H_y}{\lambda} \quad ; \quad \rho V_y = \frac{H_x}{\lambda} \quad (7)$$

Las cuales, previa diferenciación respecto de  $z$  quedarán expresadas así:

$$\frac{1}{V_x} \frac{\partial V_x}{\partial z} = \frac{1}{T} \left( \frac{g \rho Q_y}{H_y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad ; \quad \frac{1}{V_y} \frac{\partial V_y}{\partial z} = \frac{1}{T} \left( \frac{g \rho Q_x}{H_x} + \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

Multiplicando respectivamente la primera por  $H_y$  y la segunda por  $H_x$  resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d V_x}{d z} &= -\frac{1}{\rho \lambda T} \left( -Q_y \frac{\partial p}{\partial z} + H_y \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ \frac{d V_y}{d z} &= -\frac{1}{\rho \lambda T} \left( -Q_x \frac{\partial p}{\partial z} + H_x \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

cuyas ecuaciones darán la variación del viento con la altura, cuando el movimiento es estacionario.

**Movimiento turbulento.**—Las ecuaciones generales para una región turbulenta, vendrán dadas por

$$\begin{aligned} V_x &= -\frac{1}{\lambda \rho} H_y + \frac{1}{\lambda \rho} \frac{\partial}{\partial z} \left( \eta \frac{\partial V_y}{\partial z} \right) \\ V_y &= \frac{1}{\lambda \rho} H_x - \frac{1}{\lambda \rho} \frac{\partial}{\partial z} \left( \eta \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Introduciendo las componentes horizontales de la fricción por turbulencia.

$$F_x = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left( \eta \frac{\partial V_x}{\partial z} \right) \quad ; \quad F_y = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left( \eta \frac{\partial V_y}{\partial z} \right)$$

Al aplicar la teoría de Taylor  $\eta = \eta(z)$ , estas componentes tomarán la forma

$$F_x = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 V_x}{\partial z^2} \quad ; \quad F_y = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 V_y}{\partial z^2}$$

Entonces, las ecuaciones (9) quedarán reducidas a.

$$V_x = -\frac{1}{\lambda \rho} H_y + \frac{1}{\lambda} F_y \quad ; \quad V_y = \frac{1}{\lambda \rho} H_x - \frac{1}{\lambda} F_x \quad (10)$$

A partir de la teoría de la viscosidad de los flúidos halló Taylor el valor de la fuerza tangencial de la fricción  $F = a \rho V^2$ , la cual no es aplicable a un punto cualquiera de la atmósfera, al quedar demostrado posteriormente que  $a$  es una función del grado de estabilidad atmosférica y principalmente del gradiente vertical de temperaturas.

Las experiencias realizadas hasta ahora, ponen de manifiesto que en las proximidades del suelo es donde existe la capa turbulenta, cuya altura eficaz se supone en unos dos kilómetros. La comparación de las bandas de una veleta-anemómetro registrador, para dos observatorios cercanos pero situados en terrenos de diferente topografía, indican claramente que la intensidad de las ráfagas de viento está íntimamente ligada a la rugosidad del terreno. Por este motivo, conviene distinguir entre microturbulencia y macroturbulencia, estando todos los cálculos teóricos basados en el concepto cinético de los gases, sin más que reemplazar las moléculas por los torbellinos, los cuales deberían de moverse en todas las direcciones dentro del estrato turbulento, admitiendo que la energía media de éstos disminuye con la altura. Entonces, el techo de dicho estrato alcanzará aquel nivel donde la energía turbillonaria se anule. Por tanto, será muy distinto razonar en el supuesto de fricciones sobre superficies lisas (llanuras o superficie del mar), a las que se les puede aplicar la teoría pura de Reynolds, de lo que realmente sucede cuando la superficie presenta relieves acusados. En este último caso, cada perfil producirá su torbellino particular con energía propia, superior a los producidos en el caso anterior, es decir, que la energía de la macro-turbulencia tiene que repartirse entre los torbellinos, y al ser el número de éstos mayor en el caso de las superficies lisas que en los terrenos abruptos, los torbellinos más vigorosos corresponderán a este último caso. Este es el motivo, de que para idénticas velocidades del viento, las capas turbulentas tengan mayor altura sobre los terrenos abruptos que en los lisos.

## COMPROBACION EXPERIMENTAL DE LA TEORIA A PARTIR DE LOS DATOS DE LOS OBSERVATORIOS DE OVIEDO Y DE GIJON

Aunque no es posible hacer un estudio detenido de la capa turbulenta sobre esta región central de Asturias, debido a la carencia de los datos necesarios de los sondeos con globos pilotos. Sin embargo, a partir de los datos anemométricos de los dos observatorios asturianos, se puede hacer un estudio comparativo de la capa turbulenta limitada por los niveles de estos dos observatorios.

Para el período de seis años, 1926 a 1931 hemos calculado un coeficiente de reducción para la velocidad del viento de superficie en Oviedo, respecto de la observada en Gijón de —3,45—. La distancia en línea recta que separa ambos observatorios es de unos 25 Km., siendo la situación de ellos la siguiente:

**Oviedo.**—Longitud 8 m, 30 s W. Latitud 43° 23'. Altitud referida a la cubeta del barómetro 244 m.

**Gijón.**—Longitud 7 m, 50 s W. Latitud 43° 33'. Altitud referida a la cubeta del barómetro 13 m.

### CUADRO 1

Velocidad media en Km. por día y dirección dominante del viento al año.

AÑOS	1926	1927	1928	1929	1930	1931
OVIEDO	NE		SW	SW	SW	SW
	112	125 Vario	120	107	128	120
	SW		NE	NE	NE	NE
					SW	
GIJON	456 NE	413 NE	356 NE	414 NE	390	412 Vario
					NE	

La disminución de la velocidad del viento en Oviedo respecto de la observada en Gijón sobre el mar, tal como se deduce

del cuadro 1, sólo puede atribuirse al crecimiento tierra adentro de las velocidades verticales de los torbellinos. Respecto de la turbulencia, la costa hace el papel de una superficie de discontinuidad, pues separa dos regiones completamente diferentes, al comportarse el mar con turbulencia muy débil frente a los vigorosos movimientos turbillonarios formados sobre las estribaciones de la Cordillera Cantábrica.

Como la costa del Cantábrico, se extiende muy aproximadamente a lo largo de la dirección Este-Oeste, evidentemente todos los vientos que soplen con alguna componente Norte, vendrán del mar, los cuales se caracterizan al incidir sobre el litoral, por sufrir una desviación mayor de la que traían respecto de las tangentes a las isobaras, y una ascensión debida principalmente a dos causas: uno de ellas, por la natural estructura del terreno que constituye un verdadero plano inclinado, partiendo del mar hasta alcanzar la Meseta Castellana —entre Oviedo y Gijón el ángulo de inclinación vale aproximadamente  $5^{\circ} 20'$ —, que obliga al viento a rampar con la correspondiente componente vertical. La otra, es debida a la fuerte turbulencia sobre el terreno.

Por el contrario, los vientos que soplen con alguna componente Sur, necesariamente vienen de tierra, precipitándose sobre el mar debido principalmente a tres causas: la pendiente del terreno, la disminución brusca sobre la misma costa de las fuerzas tangenciales de rozamiento y la acción térmica del agua del mar. Cuando el aire que desciende por las pendientes es frío, puede alcanzar velocidades considerables, pues ha de reemplazar al aire marino, que se eleva por estar más caliente.

## LAS GALERNAS

Se conoce con el nombre de "Galernas", aquéllos movimientos ciclónicos locales producidos en la costa del Cantábrico cuando aparece sobre el norte de la península un frente frío moviéndose con dirección NW. Antes de cortar dicho frente el litoral, surgen los vientos característicos del Sur, pasando al poco a vientos del SW de intensidad creciente que dan lugar a una apreciable elevación de la temperatura, —debido al descenso adiabático del viento por las vertientes en dirección al

mar— en este período aparecen todos los síntomas del viento "foehn", reconocibles además del crecimiento térmico, por el aumento repentino de la visibilidad y el aclaramiento circunstancial del cielo sobre la costa.

El paso del frente frío cortando la costa da lugar al fenómeno; el viento gira repentinamente, pasando por el segundo y el primer cuadrantes, soplando con gran intensidad, hasta alcanzar la dirección NW, donde adquiere el valor máximo, para luego ir debilitándose con componente W.

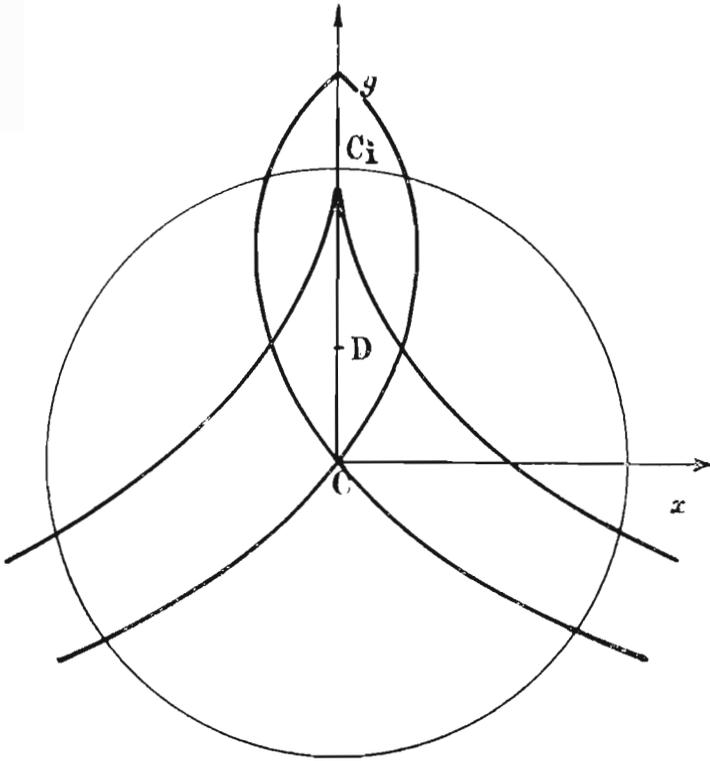


Fig. 3

Se sabe, que en un ciclón normal existen dos centros, uno de ellos es el centro C de rotación real del círculo, también llamado "Centro del Ciclón", el otro es el centro Ci de rotación ins-

tantánea, también conocido como "Centro Cinemático". Un punto cualquiera del círculo se encontrará solicitado por una velocidad  $V$  de traslación y una velocidad angular de rotación  $\Omega$ , de cuya composición se obtendrá la verdadera velocidad horizontal. De este modo, los caminos reales de las partículas de aire serán descritos por los puntos del círculo de radio  $r = \frac{V}{\Omega}$  al voltear a lo largo de la línea de los centros cinemáticos. Los caminos así descritos tendrán la forma de lazos.

Al componer el sistema de isobaras circulares con el campo general de isobaras rectilíneas, el nuevo centro del sistema resultante no coincidirá con ninguno de los centros ya definidos, pero se hallará sobre la recta que une el centro del ciclón con el centro cinemático. Este nuevo centro se denomina "Centro Dinámico"  $D$ , y no es otro, que el centro del sistema isobárico que se dibuja en el mapa.

Si tomamos el centro del ciclón como origen de un sistema de coordenadas; el eje  $y$  dirigido al norte, el  $x$  hacia el este, para una velocidad horizontal de traslación  $V$ , tendremos el siguiente campo de presiones, con isobaras rectilíneas.

$$\int_{p'_0}^{p'} dp = - \int_0^y 2 \rho V \omega \operatorname{sen} \varphi dy$$

Siendo  $p'$  la presión en un punto cualquiera y  $p'_0$  la presión en un punto del eje  $y$ . Cuya integración conduce a

$$p' - p'_0 = - 2 \rho V \omega \operatorname{sen} \varphi \cdot y \quad (11)$$

Para un campo circular con centro en el origen, tendremos, despreciando la curvatura de la Tierra.

$$\int_{p_0}^p dp = \int_0^r \left( 2 \rho V \omega \operatorname{sen} \varphi + \rho \frac{V^2}{r} \right) dr$$

y sustituyendo  $V = r \Omega$

$$\int_{p_0}^p dp = \rho \Omega \int_0^r (2 \omega \operatorname{sen} \varphi + \Omega) r dr$$

$$p - p_0 = \frac{1}{2} \rho \Omega (2 \omega \operatorname{sen} \varphi + \Omega) (x^2 + y^2) \quad (12)$$

De las ecuaciones (11) y (12) obtendremos el campo resultante.

$$P - P_0 = \frac{\rho \Omega}{2} (2 \omega \operatorname{sen} \varphi + \Omega) (x^2 + y^2) - 2 \rho V \omega \operatorname{sen} \varphi \cdot y$$

cuya ecuación representa un campo circular de presiones alrededor de un punto de coordenadas:  $x = 0$ ;  $y = \frac{2 \omega V \operatorname{sen} \varphi}{\Omega (2 \omega \operatorname{sen} \varphi + \Omega)}$  siendo  $P_0$  la presión en el centro de este campo.

Luego, la distancia entre los centros cinemático y dinámico será:

$$\frac{V}{\Omega} = \frac{2 \omega V \operatorname{sen} \varphi}{\Omega (2 \omega \operatorname{sen} \varphi + \Omega)} = \frac{V}{2 \omega \operatorname{sen} \varphi + \Omega}$$

En las galernas, todo parece indicar que los lazos son muy cerrados (fig. 3), y por consiguiente, los tres centros descritos deberán de estar muy próximos entre sí, lo cual da lugar a grandes velocidades angulares  $\Omega$ , con velocidades relativamente pequeñas de traslación.

La galerna observada en Gijón el día 14 de abril de 1939 confirma este razonamiento teórico.

#### VIENTO

Tiempo	Dirección	Velocidad
7 horas .....	WSW .....	4,4 m/s
13 horas .....	WNW .....	15,1 m/s
18 horas .....	W .....	11,2 m/s

#### TEMPERATURAS

6 horas .....	11,3° C
12-15 horas .....	18,0° C dos ondas de 1.º de amplitud.
13-00 horas .....	18,1° C
14-15 horas .....	10,5° C
15-00 horas .....	14,1° C tres ondas de 2.º de amplitud.
18-00 horas .....	13,7° C
18-30 horas .....	11,8° C
24-00 horas .....	11,4° C



Fig. 4

HUMEDAD RELATIVA

5-30 horas .....	93 %
10-00 horas .....	54 %
14-00 horas .....	95 %
14-15 horas .....	77 %
18-00 horas .....	90 %

Donde queda bien acusado el viento "foehn" que sopló a partir de las seis horas hasta las trece horas aproximadamente en que se produjo el fenómeno. Las gráficas del termógrafo y del higrógrafo acusan claramente en este caso, la repentina elevación de la temperatura desde  $11,3^{\circ}$  C hasta  $18,1^{\circ}$  C, acompañada de la correspondiente disminución brusca de la humedad relativa desde 93 por 100 a 54 por 100.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) SHAW.—*Manual of Meteorology.*
- (2) J. S. DINES.—*Fourth Report on Wind Structure* (Advisory Committee on Aeronautics).
- (3) G. I. TAYLOR.—*Proc. Roy. Soc. A.* 94-137 (1917).