

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN VI

NÚMERO II

OVIEDO

1 9 6 5



Depósito Legal. O. 45 - 1958

"Gráficas Summa" - OVIEDO

Via Penetración, 7 y Dr. Casal 2



MARCHA ANALÍTICA DE CATIONES SIN PRECIPITACION DE SULFUROS (Con inclusión de cationes poco frecuentes)

POR

SIRO ARRIBAS JIMENO

Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

INTRODUCCION

En el año 1961, y después de una amplia experiencia en los laboratorios de la Cátedra, se publicó nuestra "Marcha Analítica de Cationes sin precipitación de sulfuros" (Revista de la Facultad de Ciencias de Oviedo, vol. II, núm. 2, 1961; Inf. Quím. Anal. vol 15, núm. 6, 1961).

El interés suscitado por la misma en diversos Centros de enseñanza, de investigación o profesionales, nacionales y extranjeros, así como los resultados satisfactorios obtenidos siguiendo sus prescripciones, nos han animado a completar los esquemas incluyendo más cationes de los considerados tradicionalmente como poco frecuentes y que actualmente, por su interés técnico, se presentan con mayor frecuencia que antaño en los problemas analíticos.

Así, además de W, Ti, Mo, U y V, ya considerados en el primer trabajo, se incluyen ahora Tl, Li, Be, Ge, Zr, Ce, Th, Au, Pt, Pd, Se y Te, los que unidos a los cationes llamados de investigación ordinaria, hacen un total de 43 los que pueden reconocerse en esta marcha analítica.

La incorporación de estos nuevos doce elementos sin variar las líneas generales de la marcha y sin alterar su división en seis grupos analíticos ha obligado a revisar y modificar la mayoría de los ensayos de identificación para evitar interferencias de los nuevos en aquellos.

La tarea ha sido ardua y significa muchas horas de trabajo de laboratorio. Sólo después de que un ensayo ha dado resultados positivos en las condiciones más extremas de interferencia, se ha consignado en la marcha.

La influencia de la literatura, por muy prestigioso que sea el autor del ensayo propuesto, no se ha tenido en cuenta. Por eso el lector echará de menos ensayos considerados como buenos y que se recomiendan en los "Reports" de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, pero que nuestra experiencia ha demostrado que no lo son tanto.

En el primer trabajo ya decíamos las razones que nos impulsaron a abordar esta investigación y que repetimos ahora.

Es insólito el hecho de que siendo el ácido sulfhídrico uno de los gases más tóxicos que se conocen, por lo que razonablemente se toman precauciones especiales en cualquier industria o lugar donde pueda liberarse, en la mayoría de los laboratorios de Química Analítica no suele tomarse en consideración esta toxicidad y parece que en los mismos se pretende conseguir la inmunidad al tóxico de alumnos y químicos a costa de su propia fisiología.

Personalmente he sufrido las consecuencias de respirar durante años una atmósfera cargada de SH_2 , y de ninguna manera desearía que mis alumnos o compañeros de profesión pasaran por tan amargo trance.

Los inconvenientes del ácido sulfhídrico no radican sólo en la toxicidad del gas y en su desagradable olor, sino en las deficiencias de las separaciones por la abundancia de fenómenos de

coprecipitación, disolución inducida, facilidad de peptización de muchos precipitados, reacciones secundarias por el carácter reductor del anión sulfuro, etc., inconvenientes bien conocidos por ser la sistemática del sulfhídrico la mejor estudiada, pero que no todos tienen satisfactoria solución.

Por estas razones la idea de prescindir del ácido sulfhídrico en análisis químico es muy antigua. Se han buscado sustitutos del gas por diversos productos que liberan anión sulfuro por hidrólisis, y si bien estas sustancias evitan algunos inconvenientes del ácido, no suelen mejorar el aspecto físico de los precipitados y tienen la desventaja de introducir en los problemas los restos orgánicos o inorgánicos de la molécula. Incluso la tioacetamida, reactivo muy esperanzador por las buenas precipitaciones que con él se logran en algunos casos, aparte de su elevado precio, está aún lejos de resolver el problema de la definitiva sustitución del ácido sulfhídrico y su uso a este respecto debe ser efectuado con prudencia, según afirman sus especialistas (1).

Las tentativas para conseguir una marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros son numerosas, y variados los esquemas propuestos a este fin. En los trabajos de H. Weisz (2) y de W. West y M. Vick (3) se consignan las sistemáticas de este tipo más extendidas junto con un breve juicio crítico de las mismas. Ninguna de ellas se ha impuesto con el carácter general que tiene la clásica del ácido sulfhídrico. Al propio esquema de los citados West y Vick (3) que, en principio, tuvo buena acogida, se le han hecho posteriormente notables objeciones (4). Recientemente se ha estudiado en esta cátedra una sistemática sin sulfhídrico y con ayuda del AEDT (5).

Paralelamente a estas sistemáticas sin sulfhídrico se ha desarrollado una técnica de ensayos directos, sin separaciones en

(1) E. H. SWIFT y F. C. ANSON.—*The Analytical Chemistry of Thioacetamide*, en la obra *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*. Interscience Publisher, N. Y., vol. 1. (1960), pág. 293.

(2) H. WEISZ.—*J. Chem. Ed.*, 33, 334 (1956).

(3) P. W. WEST y M. VICK.—*J. Chem. Ed.*, 34, 393 (1957).

(4) P. BELIN y R. THOMASSIN. *Chim. Anal.*, 43, 387 (1961).

(5) S. ARRIBAS JIMENO y M. L. ALVAREZ BARTOLOME.—*Inf. Quim. Anal.*, 17, 145. (1963).

grupos iónicos, de la que es exponente principal la escuela de Charlot (6) y que tampoco utiliza el SH_2 en sus reconocimientos. Indudablemente este método analítico ofrece ventajas de tipo práctico en algunos aspectos y tendrá un excelente porvenir cuando se consiga mejorar la selectividad de algunas reacciones. Mientras tanto, constituye una tentativa más que puede fallar en problemas complicados con muchos iones en los que la identificación de algunos exige tener en cuenta tantas interferencias y tantas modificaciones, para cada caso, del ensayo propuesto que, en ocasiones, éste resulta inoperante y hay que recurrir a una separación previa del ión que se desea identificar o de los iones interferentes.

Parece lógico aunar en un mismo procedimiento analítico las ventajas de los ensayos directos cuando son realmente efectivos junto con las que proporcionan las separaciones en grupos, no verificando otras separaciones que las estrictamente precisas.

Esta es precisamente la línea general de la presente Marcha Analítica, en la que mediante la utilización sucesiva de cinco reactivos generales: carbonato sódico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, sulfato amónico e hidróxido amónico, quedan los cationes divididos en seis grupos: el soluble en el carbonato sódico, el insoluble en el ácido nítrico, el de los cloruros, el de los sulfatos, el de los hidróxidos y el de los complejos amoniacales.

Dentro de cada grupo se ha procurado, cuando ello es posible, no hacer más separaciones en subgrupos, y verificar en medio conveniente ensayos directos para cada catión. Se han escogido los reactivos de identificación de manera que puedan dar una idea al operador de la concentración del catión que identifica, y aunque en este aspecto sólo la práctica es la que permite discernir con eficacia el resultado abundante o escaso de un ensayo se ha procurado atender más a la seguridad que a la sensibilidad de las reacciones. Por eso se han omitido reactivos muy conocidos —difenilcarbocida, ditizona, por ejemplo— porque su excesiva sensibilidad no permite distinguir entre trazas y cantidades

(6) G. CHARLOT.—*Analyse Qualitative Rapide des Cations y des Anions*, 3.^a ed., Dunod, París (1963).

apreciables. Otros reactivos recientemente propuestos, poco asequibles o de los que no tenemos experiencia suficiente se han omitido igualmente. Insistimos en que las reacciones que aquí se proponen han sido comprobadas reiteradamente en las condiciones fijadas por el ensayo.

Entre las ventajas de esta sistemática respecto a la marcha analítica clásica del SH_2 , destacan:

1.º Se consigue una eliminación previa, en el tratamiento con carbonato sódico, de aquellos aniones que interfieren la separación de algunos grupos o que precipitan prematuramente otros cationes al alcalinizar el problema, por lo que se evita esta perturbación que hay que tener en cuenta en la mayoría de las sistemáticas.

2.º Permite reconocer con sencillez, en la solución de carbonato sódico, elementos como Mo, V, U y W, cuya precipitación y localización en grupos definidos es difícil en la marcha del SH_2 .

3.º Puede identificar en ocasiones los distintos grados de valencia de un ión. Así, el cromo puede encontrarse como sal crómica, en cuyo caso se reconocerá en el grupo de los hidróxidos, o como cromato o dicromato, identificándose entonces en la solución de carbonato sódico.

4.º El sistema es aplicable a problemas precipitados por hidrólisis o que contengan precipitados no muy insolubles —que puedan solubilizarse por ebullición con carbonato sódico— sin que sea precisa una previa separación o disolución de los mismos.

5.º Da idea de la concentración de la mayoría de los cationes en el problema, al precipitar éstos con el carbonato sódico.

6.º No se utilizan gases tóxicos ni hay abundante desprendimiento de gases vapores molestos o humos.

7.º Es una marcha rápida. Con ella se tarda aproximadamente, la mitad del tiempo que con un esquema que utilice el ácido sulfhídrico.

También este método tiene sus inconvenientes. El entendido pronto se da cuenta de que el grupo primero contiene un número grande de cationes y que algunos de ellos —los que se consignan como circunstanciales— aparecen en otros grupos de la sistemática, lo que obliga a duplicar los ensayos con las consi-

guintes dificultades cuando se trata del reconocimiento de pequeñas cantidades de un catión que se reparte en dos grupos. Pero, en ocasiones, este hecho puede resultar beneficioso porque es orientador respecto al estado en que se encuentra el catión. Por ejemplo, si el mercurio se ha identificado en el primer grupo y no en el sexto, quiere decir que se encontraba en forma de complejo o de sal poco disociada, etc.

En el transcurso de la sistemática puede haber cambios en el número de oxidación de algunos iones, particularmente durante el tratamiento con carbonato sódico. Se ha puesto especial cuidado de exponer, en los fundamentos teóricos que preceden al procedimiento operatorio, los posibles fenómenos redox que pueden ocurrir, y al final de la marcha se describen algunos ensayos directos del problema para establecer el número de oxidación original de aquellos cationes cuya valencia tiene interés analítico y que pueden oxidarse o reducirse en los distintos procesos de la marcha.

Queremos dejar bien sentado el hecho de que no es objetivo de esta marcha analítica el análisis de trazas o de contenidos mínimos de catión. Los ensayos para su establecimiento y comprobación se han efectuado preparando problemas a partir de soluciones base que contienen 10 mg. de catión por ml., las que por mezclas con otras soluciones, o por simple adición de agua, se han diluído hasta hacer su concentración diez veces más pequeña, lo que equivale a un contenido en volumen de 0,1 por 100 en ión metálico. Naturalmente, pueden identificarse contenidos más bajos, ya que la mayoría de las reacciones escogidas tienen una sensibilidad, en general, que permite reconocer bien una concentración de 100 p. p. m. equivalente a 0,01 por 100 de ión metálico.

La escala de trabajo seguida es la de un semimicroanálisis un poco amplio, comenzando el análisis con 5 ml. de problema.

Para ello no se necesita más material que tubos de ensayo corrientes y de centrifuga, placas de gotas, centrifugadora, microfiltro, como el de la fig. de la pág. 32, vasos de precipitados de 10 ó 20 ml, un espectroscopio y una fuente de luz ultravioleta.

Deseo acabar esta introducción dejando constancia de mi agradecimiento sin límites a mis profesores adjuntos Dras. R. Moro

García y M. L. Alvarez Bartolomé. Su tenacidad constante en la reiteración de ensayos, su admirable paciencia femenina y su entusiasmo investigador han conseguido que llegara a feliz término este trabajo.

Mi agradecimiento también al Patronato de Igualdad de Oportunidades que al conceder una beca a las citadas doctoras me han permitido disponer de su eficaz colaboración.

Oviedo, julio 1965

CLASIFICACION ANALITICA DE CATIONES EN ESTA MARCHA

De acuerdo con los reactivos utilizados sucesivamente en la separación sistemática de cationes, se clasifican éstos en los grupos siguientes:

Grupo primero o grupo soluble en el carbonato sódico.—

Comprende aquellos cationes que no precipitan con el carbonato sódico 1N, bien porque formen carbonatos solubles, o iones complejos, o porque originen aniones estables en la alcalinidad proporcionada por el carbonato, o porque no sean afectados por el reactivo.

Son los siguientes: Cr^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} , U^{6+} , V^{5+} , As^{5+} , As^{3+} , Ge^{4+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , Ti^{4+} , K^{+} , Li^{+} , (Se y Te) (1).

Circunstancialmente pueden encontrarse en este grupo cantidades variables de Be^{2+} , Al^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Zr^{4+} , Th^{4+} y Mg^{2+} .

Grupo segundo o grupo insoluble en el ácido nítrico.—

Incluye aquellos cationes cuyo precipitado con el carbonato sódico es insoluble o se insolubiliza por la acción del ácido nítrico concentrado.

Son: Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} (parcialmente) y, en ocasiones, Au y Pt elementales.

(1) Aunque selenio y telurio no son elementos formadores de cationes se incluyen aquí porque pasan al grupo primero en forma de seleniato, selenito, telurato o telurito, interfiriendo algunas reacciones de los cationes del grupo, por lo que es necesaria su investigación para tener en cuenta las posibles interferencias.

También se incluye el Cr^{6+} (cromato), aunque con esta valencia el cromo no forma catión, porque en circunstancias, parte del Cr^{3+} puede ser oxidado a cromato durante el tratamiento con carbonato sódico y porque, análogamente a como sucede con Mo^{6+} , W^{6+} o V^{5+} , por ejemplo, —elementos que en el grado de oxidación consignado tampoco forman cationes elementales, ni aún en medios muy ácidos— su reconocimiento como oxianiones, en el grupo primero, es sencillo.

Se adopta como medio de expresión de estos elementos el de forma catiónica para mejor uniformidad, aunque bien comprende el lector que con valencias elevadas dichos elementos, como ya se ha dicho, no forman cationes elementales.

Grupo tercero o de los cloruros.—Abarca los siguientes cationes que precipitan cloruros con el ácido clorhídrico diluído: Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} ; este último parcialmente.

Grupo cuarto o de los sulfatos.—Está constituido por los cationes que precipitan sulfatos con el sulfato amónico.

Son los siguientes: Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . El calcio sólo precipita si se encuentra en gran cantidad.

Grupo quinto o de los hidróxidos.—Comprende los siguientes cationes que precipitan hidróxidos con el hidróxido amónico en presencia de sales amónicas: Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} (lantánidos), Th^{4+} , Ti^{4+} y Zr^{4+} .

Grupo sexto o de los complejos amoniacaes.—Formado por aquellos cationes que forman complejos amoniacaes o que no precipitan con el hidróxido amónico en presencia de sales amónicas:

Son: Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Eventualmente: Se y Te.

Los cationes Na^+ y NH_4^+ se reconocen directamente del problema.

La sistemática de cationes queda resumida en el siguiente esquema general.

ESQUEMA GENERAL DE LA MARCHA ANALITICA

Problema más carbonato sódico 1N a ebullición

Precipitado: Carbonatos, hidróxidos, óxidos, sales básicas, algunos elementos libres.
Tratar por NO_3H conc.—Hervir.—Diluir.

Solución: Grupo 1.º:

Cr(VI), Mo, W, U, V, As, Ge, Au, Pt, Tl, K, Li.
(Eventualmente: Be, Al, Hg, Sn, Sb, Zr, Th, Mg).

Precipitado: Grupo 2.º:
 Sb_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , H_2O , Au, Pt.
Disolver en $\text{ClH} + \text{H}_2\text{O}_2$ e identificar los cationes en porciones independientes.

Se identifican los cationes en porciones independientes.

Solución: Grupos siguientes.
Añadir ClH 2N.

Precipitado: Grupo 3.º:
 ClAg , Cl_2Pb , Cl_2Hg_2 .
Tratar por agua caliente.

Solución: Grupos 4.º, 5.º y 6.º:
Añadir $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Calentar.

Residuo: ClAg , Cl_2Hg_2
Añadir NH_4OH 2N

Solución: Pb^{2+}
Identificar con cromato potásico.

Precipitado: Grupo 4.º
 SO_4Ca , SO_4Pb , SO_4Sr , SO_4Ba
Tratar por agua fría.

Solución: Grupos 5.º y 6.º
Añadir NH_4OH conc.
Calentar.

Residuo: Hg. negro

Solución: $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$
Identificar con IK .

Residuo: SO_4Pb , SO_4Sr , SO_4Ba
Tratar por AEDT

Solución: Ca^{2+} que se identifica con oxalato amónico y a la llama.

Residuo: SO_4Sr , SO_4Ba
Tratar por AEDT a $\text{pH}=5.6$

Solución: YPb^{2+}
Identificar Pb^{2+} con SNa_2 en medio amoniacal.

Solución: Grupo 6.º:

Complejos amoniacales de Cu, Co, Ni, Pd, Cd, Hg, Zn y Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .
(Eventualmente Se y Te).
Se identifican en porciones independientes.
 Ca^{2+} y Mg^{2+} se separan como fosfatos.

Residuo: SO_4Ba .
Disolver en AEDT amoniacal e identificar Ba^{2+}

Solución: YSr^{2+}
Identificar Sr^{2+} con SO_4H_2 o SO_4Cd .

PREPARACION DEL PROBLEMA PARA LA MARCHA ANALITICA

El líquido problema que va a ser sometido a la sistemática de cationes tiene que estar ácido y exento de materia orgánica fija o volátil que pueda formar complejos estables con ciertos cationes, impidiendo su precipitación con el carbonato sódico.

La materia orgánica se reconoce y elimina según los procedimientos que, para cada caso, consignan los textos de Química Analítica. Para los casos más frecuentes en este tipo de análisis, en los que predomina el producto inorgánico y la parte orgánica está constituida por aniones de ácidos orgánicos, se recomienda el tratamiento con los ácidos nítrico y perclórico (1).

La acidez es necesaria y los problemas neutros o alcalinos deben ser previamente acidulados con nítrico 2N y calentados a ebullición. Con esta acidulación se destruyen los complejos hidroxilados, amoniacales, cianurados, de tiosulfato, etc., que impedirían la precipitación de algunos cationes con carbonato sódico. Los aniones cloruro, yoduro, fluoruro y tiocianato no se destruyen por la acción del nítrico diluido y pueden formar complejos estables, en el medio alcalino proporcionado por el carbonato, con ciertos cationes. Este hecho ya se tiene en cuenta para la identificación de los cationes afectados, que pasarán entonces al grupo primero.

Al acidular con nítrico puede haber desprendimiento de gases (destrucción de aniones de ácido débil: carbonato, sulfito, tiosulfato, cianuro o nitrito) o aparición de precipitados (2). La formación de un precipitado insoluble en ligero exceso de nítrico en caliente, no es obstáculo para aplicar el procedimiento. Así mismo, los problemas precipitados que sean ácidos pueden ser sometidos, sin más preparación, a la acción del carbonato sódico.

(1) Véase, por ejemplo, F. BUIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS: "*Química Analítica Cualitativa*", 4.^a edic. Paraninfo. Madrid. 1964. 315 y sig. También: F. BUSCARONS: "*Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático*", 4.^a edic., Grijalbo. Barcelona. 1964. pág. 101 y siguientes.

(2) Véase en F. BUIEL, F. LUCENA y S. ARRIBAS, ob. cit., pág. 314, los posibles precipitados que pueden obtenerse al acidular con nítrico una disolución problema alcalina o neutra.

Cuando el problema está fuertemente coloreado de violeta oscuro (permanganato) o de rojo violáceo (mezclas de permanganato con cromato, ferricianuro o catión férrico), o de rojo oscuro (complejos yodurados del paladio platino o telurio), en general, estos colores no se destruyen por el tratamiento con carbonato sódico, dando soluciones para el grupo primero cuyo intenso color perturba la apreciación de muchos ensayos de identificación, por lo que conviene eliminar dicho color, cosa que se efectúa de manera más sencilla y con menos inconvenientes antes de empezar la precipitación con carbonato sódico que en la propia solución del grupo primero.

La decoloración se lleva a efecto por tratamiento con peróxido de hidrógeno en medio ácido y posterior ebullición. El permanganato se reduce a catión manganeso y los complejos yodurados se destruyen con liberación de vapores violetas de yodo libre, que debe ser expulsado por ebullición. No importa que ahora aparezca algún precipitado de yoduro.

Hay que tener en cuenta que el complejo rojo oscuro del Fe^{3+} y tiocianato se decolora sólo muy lentamente con este tratamiento, lo que no es obstáculo para seguir adelante, ya que dicho complejo se destruirá después de alcalinizar con carbonato.

Con el H_2O_2 algunos cationes pueden ser oxidados a valencia superior y el dicromato se reducirá a Cr^{3+} pasando por un compuesto inestable azul, por lo que sólo debe efectuarse la adición del peróxido en caso estrictamente necesario.

Procedimiento.—Se homogeniza el problema, ya exento de materia orgánica, por agitación, particularmente si contiene precipitado. Se toman unos 5 ml del mismo, y se observa y anota su aspecto, color, olor y reacción.

Si el problema **está ácido** se somete al tratamiento con carbonato sódico con independencia de que se encuentre o no precipitado. Se exceptúan los problemas fuertemente colorados de violeta oscuro o de rojo oscuro. En este caso, se añaden unas gotas de H_2O_2 al 3 por 100 y se calienta a ebullición. Si el color se debe al permanganato, la decoloración es inmediata. Si se desprenden vapores violetas de yodo, debe persistir el tratamiento hasta ex-

pulsión de todo el yodo (destrucción de los posibles complejos yodurados), añadiendo más H_2O_2 si es necesario.

Conviene eliminar, por ebullición, todo exceso de peróxido de hidrógeno. Si a pesar de la adición del H_2O_2 persiste un color rojo oscuro (posible complejo del Fe^{3+} con SCN^-) se puede seguir la marcha sin inconveniente alguno.

Anótese todo cambio de color y la disolución o nueva aparición de precipitados.

Si la reacción es **neutra o alcalina** se añade, poco a poco, ácido nítrico 2N hasta reacción francamente ácida, y se hierve (si el problema es muy alcalino, conviene añadir al principio, gotas del ácido concentrado para no diluir excesivamente). Aquellos problemas que contengan amoníaco libre —olor fuerte a amoníaco— debe expulsarse éste previamente por ebullición.

Anótese aquí también los posibles cambios de color y la aparición o disolución de precipitados. Si el problema, después de llegar a la acidez, continúa con un color violeta o rojo oscuro, sígase el tratamiento con H_2O_2 conforme se ha dicho anteriormente.

LA PRECIPITACION CON CARBONATO SODICO

El tratamiento con este reactivo persigue las siguientes finalidades:

a) Separar los cationes del grupo primero para hacer su identificación más sencilla.

b) Separar los aniones del resto de los cationes que precipitan con el carbonato para evitar la interferencia de alguno de ellos al alcalinizar el problema con hidróxido amónico en el grupo quinto. Por ejemplo, la presencia de fosfatos o arseniatos al llegar a dicho grupo quinto, retendrían al Mg^{2+} y al Ca^{2+} en el citado grupo por precipitación de fosfatos o arseniatos insolubles.

c) Servir de "ensayo previo" muy orientador. El volumen de precipitado obtenido da una idea de la concentración de la mayoría de los cationes; el color de los precipitados, o los cam-

bios de coloración experimentados durante el tratamiento, con frecuencia proporcionan conocimientos muy claros acerca de los iones que reaccionan.

d) Constituir una identificación del catión amonio que puede ser definitiva.

Las disoluciones de carbonato sódico presentan reacción alcalina por la fuerte hidrólisis que experimenta el anión carbonato:



En consecuencia, en una disolución del reactivo habrá iones carbonato, bicarbonato e hidróxido y los precipitados que originan los distintos cationes dependerán de la especial afinidad de los mismos para reaccionar con unos u otros de los iones presentes. Así pues, con el tratamiento persistente con carbonato sódico pueden precipitar carbonatos neutros, carbonatos básicos, hidróxidos u óxidos.

Sucedee también que en virtud de los cambios experimentados en el valor del potencial de algunos sistemas redox por la alcalinidad del medio, pueden originarse cambios en el número de oxidación de ciertos iones, e incluso algunos (Bi, Ag, Hg, Au, Pt, Se, Te) pueden precipitar al estado elemental.

La "separación" de iones que pretende efectuarse con el carbonato sódico, como todas las que persiguen una finalidad simplemente cualitativa, no es perfecta y, en ocasiones, pequeña cantidad de algunos aniones (silicatos, fosfatos, arseniatos, vanadatos, volframatos o molibdatos), particularmente cuando se forman precipitados muy adsorbentes o muy insolubles, pueden quedar en el precipitado, mientras que otros cationes que pueden originar hidróxidos anfóteros y cuya precipitación completa sería muy deseable, pasan en mayor o menor proporción al grupo primero. Este hecho ya se encuentra previsto en los esquemas.

En ésta separación influyen numerosos factores, como concentración del carbonato, tiempo de ebullición, fenómenos de

precipitación o disolución inducidas, etc. (1), por lo que aconsejamos seguir con fidelidad las prescripciones del procedimiento operatorio.

La persistencia del tratamiento en caliente persigue, además de conseguir una separación más completa, la destrucción del catión amonio, que solubilizaría al Mg^{2+} , y la eliminación del amoníaco y del anión bicarbonato formados.



El amoníaco provocaría la disolución de cationes que forman complejos amoniacales, y el anión bicarbonato formaría sales solubles con muchos cationes.

Los colores y los cambios de coloración de los precipitados que pueden obtenerse por la acción del carbonato sódico a ebullición persistentes son los siguientes:

Blancos.—Son de este color los precipitados obtenidos con los iones del Sb, Sn, Ti, Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Al, Zr, Th, Ce, Be, Zn, Cd y Mg. Los cuatro primeros, por ebullición, pueden adquirir una tonalidad ligeramente amarilla. Todos ellos son carbonatos neutros más o menos básicos.

inicialmente blancos, pero que cambian de color al hervir.—

El catión Ag^+ primero precipita carbonato blanco que pasa a Ag_2O , gris y en presencia de reductores, (Sn^{2+} , Fe^{2+} , etc.) a plata elemental, negra.

El Fe^{2+} pasa de blanco verdoso a pardo rojizo de $Fe(OH)_3$. Si coexisten ferroso y férrico, puede aparecer primeramente un precipitado negro.

El Mn^{2+} , que primero forma carbonato blanco, pardea enseguida por formar ácidos manganosos, para estabilizarse en un color pardo negruzco de Mn_2O_3 o MnO_2 .

El Sn^{2+} , en ocasiones, si su concentración es grande o la ebullición es muy persistente, puede dismutarse, originando estaño

(1) Detalles más amplios acerca de los fenómenos que pueden ocurrir en la precipitación con carbonato sódico pueden verse en S. ARRIBAS y R. MORO: *Inf. Quim. Anal.* 17 115, (1963); id., id., 18, 1, (1964) y S. ARRIBAS y colb. (trabajos en prensa).

elemental, gris y Sn^{4+} , parte del cual pasa a la solución del grupo primero.

Rojizos.—El Fe^{3+} precipita hidróxido de hierro, rojo pardo. El Co^{3+} , rojo violáceo, que por ebullición pasa a azul violeta. Pd^{2+} y Ce^{4+} originan precipitados pardo rojizos. La coexistencia de Cu^{2+} con Sn^{2+} o AsO_2^- , por tratamiento persistente y a ebullición con carbonato sódico origina Cu_2O , rojo amarillento.

Mo^{5+} y V^{4+} , precipitan parcialmente, originando compuestos hidroxilados diversos, de color pardo rojizo. Estos precipitados son inestables y terminan por disolverse al persistir el tratamiento pasando a molibdato y vanadato, respectivamente.

Amarillos.—El Hg^{2+} forma, al principio, un precipitado amarillo rojizo de sal básica que, al hervir, se transforma en HgO , de color amarillo más claro.

Verdes.—Los que se obtienen con Cr^{3+} ; el precipitado puede ser gris verdoso o gris violáceo. También dan precipitado verde el Ni^{2+} y el Cu^{2+} . El último puede pasar, cuando se hierve, a negro de CuO , o a amarillo rojizo de Cu_2O si hay reductores.

Negros.—No existen carbonatos negros. La aparición de un precipitado de este color indica procesos redox o formación de óxidos oscuros.

Son reducidos al estado elemental, de color negro, los siguientes cationes: el mercurioso, por dismutación; el mercúrico, cuando se encuentra formando complejos con I^- , SCN^- o Cl^- , es reducido a mercurio metálico por Sn^{2+} , Sb^{3+} , o As^{3+} (1). El Au^{3+} se reduce en presencia de Sb^{3+} o As^{3+} a oro elemental, grisáceo, que puede tomar coloraciones diversas, según su grado de división. El Bi^{3+} es reducido por el Sn^{2+} dando precipitado negro de Bi me-

(1) Cuando el mercúrico se encuentra formando complejos muy estables, por ejemplo I_4Hg^{2+} , no precipita con Cl_2Sn en medio ácido, pero sí lo hace en medio alcalino. Esto se debe al decrecimiento del potencial del sistema $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ por formación de complejos con el Hg^{2+} , por lo que el Sn^{2+} no puede reducirle en medio ácido, pero sí en medio alcalino por el incremento del poder reductor del Sn^{2+} en este medio. Más detalles pueden verse en el trabajo de S. ARRIBAS y R. MORO: *Inf. Quím. Anal.*, 17, núm. 5, (1963) y *Rv. Fac. Ciencias de Oviedo*, 3, núm. 2 (1962).

tálico. El catión Ag^+ puede reducirse por el Sn^{2+} a plata metálica, negra o dar óxido, gris oscuro. Pt^{4+} , Te y Se pueden reducirse dando precipitados negros o grises.

Ya se ha dicho que si existen los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} puede obtenerse un precipitado negro de un compuesto en el que coexisten ambos estados de oxidación del hierro. Lo mismo que puede ocurrir si el ferroso se oxida a férrico o el férrico se reduce durante la ebullición. También se ha indicado que el Mn^{2+} evoluciona hacia un color pardo negruzco, que el Sn^{2+} puede originar, por dismutación, Sn elemental, gris oscuro y que el Cu^{2+} puede dar lugar a CuO , negro.

Procedimiento.—A unos cinco ml de líquido problema ya preparado, dispuestos en un vaso de precipitado pequeño, se añade, poco a poco, disolución de carbonato sódico 1N hasta que quede reacción alcalina después de agitar. Se añaden ahora dos ml más de carbonato sódico y se hierve por espacio de cinco minutos, reponiendo, el agua perdida por evaporación. Observar y anotar los cambios de color en el líquido y en los precipitados. Si se desprende amoníaco (olor característico y reacción muy alcalina en los vapores) debe continuarse la ebullición hasta total eliminación del amoníaco y destrucción del catión amonio. Diluir con un ml de agua (20 gotas son aproximadamente un ml).

Se centrifuga el precipitado y se lava dos veces con agua caliente (1). Apreciar la cantidad de precipitado para adquirir idea de la concentración del problema.

Precipitado.—Después de lavado se deja lo más seco posible, extrayendo cuidadosamente las últimas porciones de líquido por absorción con una tira de papel de filtro. Se deja secar

(1) Es preciso lavar bien el precipitado poniéndole en contacto con el agua de lavado con un agitador; en caso contrario, pueden quedar retenidos aniones que pueden perturbar la precipitación con ácido nítrico, o bien precipitar, entre otros, el magnesio y el calcio en el grupo de los hidróxidos.

Siempre que se lave y como norma general, si no se dice lo contrario, conviene recoger las primeras porciones del lavado, incorporándolas al grupo o a la etapa siguiente, despreciando las demás.

al baño maría, unos minutos (2). Se opera con él como se indica en el grupo segundo de cationes.

Solución.—Se rotula "Grupo primero" y en ella se investigan los cationes de este grupo en porciones independientes.

En el esquema siguiente se resumen los ensayos.

(2) Cuanto más seco esté el precipitado, mejor se efectuará la separación con el ácido nítrico.

Con un poco de este precipitado extraído con hilo de platino y disuelto en una gota de ClH concentrado en una cavidad de la placa, se verifican ensayos a la llama para alcalinotérreos, introduciendo el hilo impregnado en la solución en la zona inferior de oxidación. Se observan las siguientes coloraciones de la llama: Ca = rojo anaranjado; Sr = rojo carmin; Ba = verde. Verificar simultáneamente visión espectroscópica. El color azul bordeado de verde de las sales cúpricas y el amarillo intenso del sodio si se ha lavado mal el precipitado y queda carbonato retenido, pueden interferir.

En la solución procedente del tratamiento con carbonato sódico, se hacen ensayos previos: a) Con Cl_2Sn ; b) Con IK .
 En porciones independientes se investigan los cationes.

1 Cromo (VI)	2 Molibdeno	3 Volframio	4 Uranio	5 Vanadio	6 y 7 Arsénico
a) Color azul con H_2O_2 .	a) Color púrpura con xantogenato.	a) Precipitado azul con Al.	a) Precipitado pardo con oxina en medio alcalino.	a) Ppdo. amarillo con cuprón.	a) Precipitación con mixtura magnésiana del As(V) e identificación de As en el ppdo. con Sn^{2+} o Ag^+ .
b) Color violeta con AEDT.	b) Color rojo con SCN^- y Sn^{2+} .	b) Precipitado pardo con medio ácido.	b) Precipitado pardo con ferrocianuro potásico en medio ácido débil.	b) Reducción a V^{2+} con ClH . oxidación con Fe^{3+} y reconocimiento del Fe^{2+} con dimetilgloxima (color rojo).	b) Oxidación con H_2O_2 del As (III) a As(V) y reconocimiento como en a).
c) Formación y reconocimiento de AsH_3 por reducción con Al en medio alcalino.					
8 Germanio	9 Oro	10 Platino	11 Talio	12 Potasio	13 Litio
Color azul con quinizarina en medio sulfúrico concentrado.	a) Con base Arnold color azul.	Precipitado rojo con ácido rubanhídrico	a) Ppdo. amarillo con IK .	a) Ppdo. amarillo con cobaltinitrito sódico.	a) Ppdo. blanco con PO_4HNa_2 en medio alcalino alcohólico.
	b) Con H_2O_2 en medio alcalino ppdo. pardo azulado.		b) Color verde a la llama.	b) Color violeta a la llama.	b) Color rojo a la llama.
14 Selenio					
Precipitado rojo con IK en medio ácido.					
15 Teluro	16 Berilio	17 Aluminio	18 Mercurio(II)	19 Estaño	20 Antimonio
Reducción a Te por el SO_3Na_2 complejo yodurado.	a) Color azul con quinizarina en medio alcalino.	a) Laca de color rosa con aluminón.	Precipitación de Hg con estannio.	a) Luminiscencia azul a la llama.	a) Precipitado rojo con tiosulfato sódico.
	b) Fluorescencia con morina en medio alcalino.	b) Fluo rescencia verde con morina en medio acético.	b) Reducción a Sn (II) con Fe y precipitación con Hg (II).	b) Color azul con Rodamina B.	b) Color azul de color violeta a la llama S.
21 Circonio	22 Torio	23 Magtasio			
a) Laca marrón con ácido p-dimetilaminazofenilarsónico.	a) Precipitado blanco con ácido oxálico en medio ClH diluido.	a) Laca roja con amarillo de titanio.			
b) Laca de color violeta a la llama S.	b) Precipitado blanco con FNa .	b) Idem azul con magnetosón.			

GRUPO PRIMERO O GRUPO SOLUBLE EN EL CARBONATO SODICO

Cationes.—Pueden encontrarse los siguientes:

a) **De una manera prácticamente total desde el punto de vista cualitativo:** Cr^{6+} como cromato (amarillo). Mo^{6+} como molibdato (incolore aunque en ocasiones puede reducirse dando el anión MoO_3^- , pardo e inestable). W^{6+} como volframato (incolore). U^{6+} formando complejo con el carbonato de color amarillo débil, inapreciable en pequeñas concentraciones. V^{5+} como vanadato (incolore; o amarillo si forma polivanadatos; a veces se reduce a VO_2^{2+} , azul, o a $\text{V}_2\text{O}_5\text{H}^-$, pardo rojizo, ambos poco estables). As^{5+} y As^{3+} como arseniato o arsenito (incolores). Ge^{4+} como germanato (incolore). Au^{3+} y Pt^{4+} formando complejos que dependen del anión (incolore o ligeramente amarillo el del oro y francamente amarillo el del platino). Ti^+ , K^+ y Li^+ como cationes elementales (incolores). (Se y Te como selenios y teluratos o teluritos, incolores).

b) **Parcialmente**, casi siempre en pequeña cantidad aunque su investigación es obligada: Be^{2+} como berilato (incolore); Al^{3+} como aluminato (incolore); Hg^{2+} formando complejos diversos (incolores); Sn^{2+} y Sn^{4+} , como estannitos o estannatos (incolores); Sb^{3+} y Sb^{5+} como antimonitos o antimonios (incolores); Zr^{4+} y Th^{4+} como carbonatos complejos (incolores); Mg^{2+} como carbonato doble (incolore).

En presencia de aniones inorgánicos formadores de complejos, no destruidos en la preparación del problema, alguno de los cationes incluidos en el párrafo b), pueden pasar totalmente a este grupo. Así, en presencia de abundantes fluoruros no precipitan con el carbonato sódico Al^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} y Zr^{4+} . Si hay abundantes yoduros, tiocianatos o cloruros, el Hg^{2+} se encontrará totalmente en este grupo.

Por fenómenos de disolución inducida, que dependen de la coexistencia con cationes del epígrafe a), algunos de los cationes del b) también pueden solubilizarse totalmente (1).

(1) Véase cita (1) de la pág. 17.

Insistimos en que no debe emplearse un carbonato sódico de concentración mayor que la 1N; la utilización de soluciones más concentradas o de carbonato sódico sólido puede dar lugar a que lleguen al grupo primero cantidades notables de otros cationes (Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , etc.) Siguiendo fielmente el "Procedimiento" que se indica más adelante, si pasa alguno de los elementos distintos a los del grupo primero, será del orden de trazas que no perturban ni hace necesario su reconocimiento.

Conviene observar el color de la disolución, porque orienta mucho respecto a la presencia o ausencia de ciertos iones. Si el color es:

Amarillo, indica la presencia de cromato; U^{6+} en concentración grande (pequeñas cantidades no dan color perceptible); o Pt^{4+} . Téngase en cuenta que el anión ferricianuro tiene color amarillo intenso, que puede ser amarillo rojizo en gran concentración.

Pardo: Pardo rojizo, inestable, V^{4+} ; pardo oscuro, inestable, Mo^{5+} .

Azul: Color azul claro, inestable pasando a incoloro VO_2^{2+} o algunos compuestos de Mo^{7+} . A veces un ligero color azulado, persistente, puede ser debido a pequeñas cantidades de Cu^{2+} o Ni^{2+} que han pasado a la solución por no haber operado adecuadamente.

Dado el número elevado de cationes que pueden encontrarse en este grupo, deben hacerse los siguientes ensayos previos para limitar el reconocimiento sólo a aquellos cuya existencia se sospecha.

1.—**Ensayo con cloruro estannoso**.—Se toman cuatro gotas del grupo primero y se añaden tres gotas de disolución de cloruro estannoso 0,1N en glicerina (1). Observar los fenómenos que ocurran en frío y al calentar.

(1) Las disoluciones de Cl_2Sn en glicerina se conservan mejor y no se oxidan tan fácilmente como las usuales en ácido clorhídrico S. ARRIBAS y colab.: *Anal. Chim. Acta*, en prensa. Por la escasa acidez de esta disolución en glicerina, es más adecuada para realizar este ensayo en medio alcalino.

Precipitado negro, o gris negruzco, ya en frío, indica la presencia de compuestos de mercurio, oro o telurio (2). Precipitado inicialmente rojo al calentar y que, a veces, puede pasar a gris con ebullición persistente, señala compuestos abundantes de selenio. (Pequeñas cantidades de selenio pueden no dar reacción). Paso del incoloro a azul claro, indica molibdeno; del amarillo al verde, con lentitud, cromatos (amarillo rojizo a incoloro, también con lentitud, ferricianuro).

Centrifugar si hay precipitado y a la solución clara, añadir CIH 2N hasta acidez y tres gotas en exceso, adicionar otras tres de cloruro estannoso. Hervir. Precipitado rojo indica selenio no precipitado totalmente en medio alcalino. Precipitado azul claro, volframio. Color pardo con ligero precipitado pardo, molibdeno. Color amarillo rojizo más o menos oscuro, que puede originar un ligero precipitado gris oscuro, platino. Cuando al molibdeno acompañan, fosfatos, arseniatos, germanatos o silicatos, se obtiene un color y un precipitado azul. Color, primero amarillo y luego verde azulado claro, vanadio. Cambio de color del amarillo al verde, cromato no reducido totalmente en medio alcalino.

Si el mercurio, oro o telurio no han precipitado totalmente en medio alcalino, por no ser suficiente la cantidad añadida de cloruro estannoso, se obtendrán ahora los correspondientes precipitados negros.

2.—Ensayo con yoduro potásico.—Al tratar cinco gotas de la disolución del grupo primero con tres gotas de yoduro potásico 0'5N, se observan los siguientes fenómenos.

Color amarillo, en presencia de oro. Color rojo, con platino. Precipitado amarillo con talio.

Se centrifuga y se añade ácido clorhídrico 2N hasta acidez y un poco más de yoduro potásico. Color rojo indica telurio y

(2) Pequeñas cantidades de paladio que hayan podido pasar al grupo primero originan con cloruro estannoso precipitado de color pardo rojizo que pasa a amarillo pardusco con precipitación de paladio elemental, negro al calentar. Con IK produce color rojo más o menos intenso, según la cantidad.

platino; precipitado rojo selenio. Si se añade ahora tiosulfato sódico desaparecen los colores rojos y permanece el precipitado del selenio.

1. CROMO (VI) (Cromato)

Fundamento.—Color amarillo de la disolución (cromato) que pasa a rojo naranja en medio ácido (dicromato). Reconocimiento del cromo por el color azul fugaz del ácido percrómico originado por el H_2O_2 en medio ácido. Destrucción del percrómico y del H_2O_2 por ebullición, con reducción a Cr^{3+} , verde, y formación del complejo YCr^- , en caliente, de color violeta intenso por la acción del AEDT (1).

Procedimiento.—A cuatro gotas de la disolución añadir ClH 2N hasta acidez, más dos gotas en exceso y después, poco a poco, gotas de H_2O_2 al 3 por 100. Se origina un color azul verdoso que desaparece al agitar. Calentar y, si acaso, añadir más H_2O_2 hasta que el líquido quede verde. Añadir ahora cuatro gotas de AEDT, al 5 por 100 en agua, y dejar estar en el baño de agua. Color violeta que se intensifica con el tiempo.

Buenas reacciones.

Téngase en cuenta que si en la preparación del problema ha habido que añadir H_2O_2 , parte o todo del cromato puede reducirse a Cr^{3+} y que al tratar con carbonato sódico si existen peróxidos, persales o, simplemente catión Ag^+ , parte o todo el Cr^{3+} se oxida a cromato, por lo que conviene averiguar el grado de oxidación del cromo directamente del problema conforme se dice en la última parte de esta marcha.

2. MOLIBDENO (VI) (Molibdato)

Fundamento.—Del ensayo a) Formación del xantogenato de molibdeno de color púrpura.

(1) AEDT significa la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético (complexona III), cuyo anión se representa por Y^{4-} .

Del ensayo b) Formación del complejo $\text{Mo}(\text{SCN})_6^{3-}$, de color rojo, por reducción con cloruro estannoso en presencia de tiocianato potásico.

Procedimiento.—Ensayo a) A cuatro gotas de grupo primero añadir CIH 2N, hasta acidez y un poco de xantogenato potásico sólido. Agitar. Precipitado púrpura. Con grandes cantidades de molibdeno se originan gotas aceitosas, más oscuras, sobre el color púrpura. En presencia de mucho cromato, el color púrpura inicial vira lentamente al azul. Si hay mucho volframio puede aparecer un precipitado azul que no perturba. Reacción muy buena y segura.

Ensayo b) A tres gotas de la disolución añadir CIH 2N hasta acidez, tres gotas de SCNK 1N y dos de Cl_2Sn normal. Color rojo intenso inmediato.

El volframio da color azul después de cierto tiempo y de calentar. El selenio, da también color rojo aunque más claro que el del molibdeno.

Reacción sensible, aunque menos segura que la a).

3. VOLFRAMIO (VI) (Volframato)

Fundamento.—Del ensayo a). Formación del azul de volframio (W_2O_8) por reducción con aluminio en medio ácido.

Del ensayo b). Precipitado pardo con oxina, en medio clorhídrico fuerte, de un posible éster de la oxina y el ácido pirovolfrámico (1).

Procedimiento.—Ensayo a) A tres gotas de la disolución se añade CIH 2N hasta acidez, y unas gotas en exceso. Se añade ahora una barrita de aluminio; calentar suavemente. Precipitado azul. El molibdeno origina color amarillo verdoso, el vanadio azul verdoso claro, y el uranio verde. El cromato es también reducido a

(1) F. FEIGL.—*Spot Test in inorganic analysis*. Elsevier 1958 (quinta edición), pág. 119.

Cr^{3+} , verde. El precipitado azul de volframio se destaca siempre. El arsénico puede originar precipitado pardo al cabo de mucho tiempo de calefacción. Paladio, platino, oro y telurio dan precipitado negro (1). En caso de que existan estos cationes es preciso separarlos con cloruro estannoso en medio alcalino. El selenio da precipitado rojo, y como en medio alcalino sólo es reducido parcialmente por el cloruro estannoso, es necesario separarlo precipitándole, en medio de ácido clorhídrico diluído, con IK.

La reacción es buena, pero su sensibilidad disminuye mucho en presencia de otros precipitados obtenidos con aluminio.

Ensayo b) A dos gotas del grupo 1.º, se añade otra de oxina (solución alcohólica al 5 por 100) y tres gotas de CIH concentrado. Color o precipitado pardo, según la cantidad de volframio.

El Mo, V y Al, precipitan o se colorean de amarillo con la oxina, y el uranilo da pardo rojizo, pero ninguno de estos oxinatos es estable en medio clorhídrico fuerte. Si la cantidad de vanadio es grande, el precipitado es azul sucio que desaparece lentamente con CIH quedando, finalmente, un precipitado amarillo pardusco, menos intenso que el obtenido con volframio solo. Cuando hay solo volframio, la reacción es muy buena, pero es poco segura en presencia de Mo ó V.

Con grandes cantidades de anión fluoruro, la reacción puede ser negativa.

4. URANIO (VI) (Uranilo)

Fundamento.—Del ensayo a). Formación de un precipitado pardo de un éster de la oxina y del ácido uránico (2).

Del ensayo b). Precipitación de ferrocianuro de uranilo.

(1) A veces el aluminio contiene cantidades notables de grafito o silicio, que originan un depósito negro o grisáceo. Debe emplearse aluminio de elevada pureza.

(2) F. FEIGL.—*Ob. cit.*, pág. 204, modificado por S. Arribas y colb.

Procedimiento.—Ensayo a) A tres gotas de la solución, en tubo de ensayo, añadir ClH 2N hasta que el problema quede ácido (comprobar), luego otras tres de AEDT al 5 por 100, dos de oxina (solución alcohólica al 5 por 100) y amoníaco concentrado, gota a gota, hasta alcalinidad. Precipitado amarillo rojizo.

Molibdatos, volframatos y vanadatos entre otros dan, en las mismas circunstancias, un color amarillo, siendo más intenso el del vanadio, pero ninguno de ellos precipita. La reacción es buena. El AEDT evita las perturbaciones posibles, pero disminuye la sensibilidad.

Ensayo b) A tres gotas de la solución añadir otras de ácido clorhídrico diluido 2N hasta que quede ácido. Añadir ahora 4 gotas de ferrocianuro potásico 2N. Calentar. Color rojo oscuro que al calentar da un precipitado coposo del mismo color.

Los molibdatos originan un precipitado del mismo aspecto y color, aunque más oscuro. En presencia de molibdatos, añadir, poco a poco, gotas de NaOH 2N, evitando un exceso. El precipitado de molibdeno se disuelve, quedando una solución pardo rosada, mientras que el del uranio se transforma en otro coposo, blanco amarillento, de diuranato sódico.

5. VANADIO (V) (Vanadato)

Fundamento.—Del ensayo a) Precipitado amarillo con α -benzoinoxima (cuprón) en medio ácido, de un posible complejo interno.

Del ensayo b) Reducción de V^{5+} a V^{4+} en medio clorhídrico concentrado; oxidación a V^{5+} nuevamente por el Fe^{2+} que, a su vez, se reduce a Fe^{2+} en cantidad equivalente y reconocimiento de éste con dimetilglioxima en medio amoniacal, añadiendo previamente fosfato para evitar la perturbación producida por el color del $Fe(OH)_3$.

Procedimiento.—Ensayo a) A tres gotas del grupo 1.º añadir dos de cuprón (solución alcohólica saturada) y otras de ácido

sulfúrico diluído hasta acidez. Precipitado amarillo; o amarillo pardusco si hay mucho vanadio.

Los volframatos y los molibdatos, entre otros, pueden dar precipitado blanco, pero no amarillo. Los cromatos pueden interferir por su color. Ausencia de precipitados significa la inexistencia de W, V y Mo.

Ensayo b) Poner cuatro gotas de la solución en un tubo de ensayo y otras cuatro de ClH concentrado. Hervir hasta reducir a la mitad del volumen. Si hay mucho vanadio, aparece aquí color azul verdoso de V^{++} . Enfriar y añadir una sola gota de Cl_3Fe medio normal, dos de fosfato sódico normal, dos de dimetilglioxima (solución alcohólica al 1 por 100) y amoníaco hasta alcalinidad. Color rojo cereza.

Un precipitado amarillo claro de fosfato férrico se produce aún en ausencia de vanadio. Un exceso de anión yoduro puede dar reacción falsamente positiva porque reduce parte del Fe^{3+} a Fe^{2+} . En este caso, conviene eliminar el yoduro por adición de nitrito sódico, después de añadir el clorhídrico, y ebullición hasta eliminación de vapores violeta. En presencia de SCN^- se obtendrá color rojo al añadir el Cl_3Fe , lo que no es obstáculo para continuar el ensayo, ya que dicho color desaparece en medio amoniacal. En presencia de abundante F^- es necesario añadir más Cl_3Fe .

El ensayo es muy sensible.

6. ARSENICO (V) (Arseniato)

Fundamento.—Precipitación con mixtura magnésiana de arseniato amónico magnésico. Identificación del arsénico en el precipitado por:

a) Reducción a arsénico metálico, pardo negruzco con cloruro estannoso en medio clorhídrico fuerte (reacción de Bettendorf).

b) Transformación del arseniato amónico magnésico, blanco, en arseniato de plata, rojo pardo.

Procedimiento.—Se toman seis gotas de la solución del grupo primero, se añade ácido nítrico 2N hasta neutralidad o ligera acidez, hirviendo para desalojar el CO_2 (destrucción del exceso de carbonato). Filtrar cualquier precipitado que pueda aparecer (WO_3 , hidróxidos anfóteros). Añadir tres gotas de hidróxido amónico concentrado y cinco de mixtura magnesiana (1). Agitar fuerte. Aparición de un precipitado indica la presencia de arseniato o de fosfato. En general, este precipitado es cristalino, aunque suele presentar una primera fase amorfa. La ausencia de precipitado señala que no existe arseniato, pero la reacción positiva puede ser debida a otros iones que precipitan con el reactivo (además de los fosfatos, pueden ser silicatos molibdatos, aluminatos, etc.), por lo que es necesario reconocer el arsénico en el precipitado. Centrifugar. **Guardar el líquido para el reconocimiento del arsenito.** Lavar el precipitado con un ml de agua fría a la que se añade una gota de amoníaco (el agua sola disuelve lentamente el precipitado). Suspender el precipitado en cuatro gotas de agua y dividir en dos partes para hacer los ensayos a) y b).

Ensayo a). Tomar la mitad de la suspensión, añadir una gota de yoduro potásico, unos cuantos cristales de cloruro estannoso y cinco gotas de ácido clorhídrico concentrado. Hervir, o dejar estar algún tiempo en el baño de agua. Lentamente aparece una coloración pardusca que se convierte en un precipitado, generalmente pequeño, de color negro pardusco, de arsénico elemental. Si aparece aquí un ligero color o precipitado azul es debido a que el obtenido con mixtura retuvo volframato o molibdato. Generalmente, este color no impide ver el pardo del arsénico.

Cuando el precipitado ha sido mal lavado, pueden haber quedado retenidas cantidades variables de compuestos de mercurio, oro, platino, telurio y selenio los que darán precipitado negro (o rojo en el caso del selenio) con el cloruro estannoso, que perturba fuertemente. Si se sospecha la existencia de los ele-

(1) *Preparación de la mixtura magnesiana:* 5,5 g de $\text{Cl}_2\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 10 g de ClNH_4 se disuelven en 50 ml de agua; se añaden 13 ml de amoníaco concentrado y se diluye a 100 ml con agua.

mentos citados (ensayos previos del grupo primero) seguir el siguiente procedimiento:

A medio ml de la solución del grupo primero, añadir gotas de cloruro estannoso y calentar al baño de agua; separar el precipitado y añadir a la solución ácido clorhídrico 2N hasta acidez, y dos gotas más de cloruro estannoso. Separar el precipitado rojo que se formará si hay selenio. A la solución añadir hidróxido de estaño. Centrifugar y en el líquido claro precipitar el arseniato amónico magnésico. Centrifugar, lavar y suspender el precipitado en agua para verificar los ensayos a) y b).

Ensayo b). Centrifugar la mitad de la suspensión acuosa. Descargar el líquido. Añadir al precipitado blanco, en el fondo del tubo, gotas de nitrato de plata 0,1N. El color blanco cambia a pardo rojizo.

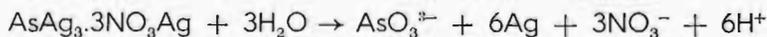
Si hay mucho fosfato, el precipitado adquiere un tono amarillo que puede interferir. Si ha quedado retenido Sn^{2+} , puede aparecer ahora una coloración negra de plata elemental, por reducción. Generalmente, esta coloración es escasa y se evita, añadiendo antes del nitrato de plata, una gota de ácido acético 2N.

Como el arseniato puede ser reducido a arsenito en el tratamiento con carbonato sódico, conviene efectuar su reconocimiento directamente del problema como se dice en la última parte de esta marcha.

7. ARSENICO (III) (Arsenito)

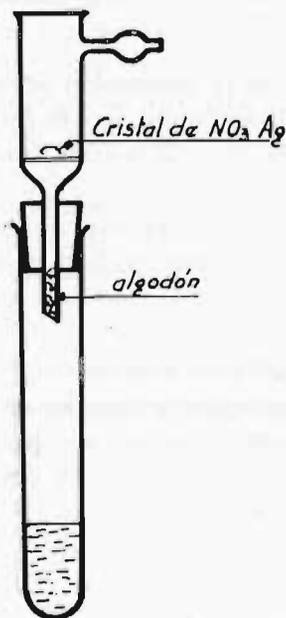
Fundamento.—Del ensayo a). Oxidación a arseniato con peróxido de hidrógeno y reconocimiento del arseniato formado como se ha dicho en 6.

Del ensayo b). Reducción a arsenamina, en medio alcalino, con aluminio metálico e identificación de la arsenamina con nitrato de plata, por formación del compuesto $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{NO}_3\text{Ag}$ (amarillo) que se hidroliza dando plata metálica, de color negro.



Procedimiento.—Ensayo a). Al líquido procedente de la separación de arseniato se añaden cuatro gotas de peróxido de hidrógeno al 3 por 100 y otras cuatro de mixtura magnesia. Hervir. Frotar con una varilla. Aparición de un precipitado blanco indica la existencia de un arsenito oxidado a arseniato. En este precipitado debe confirmarse el arsénico como se ha dicho en 6.

Ensayo b). Alrededor de medio ml de la disolución se dispone en un tubo de ensayo; se añaden dos ml de hidróxido sódico 2N y una varilla de aluminio. Se tapa el tubo con un corcho sobre el que va montado un microfiltro, como indica la figura. En el vástago de éste se pone un poco de algodón, y dentro un disco de papel (sin más algodón) humedecido con una gota de nitrato de plata 0,1N. Se calienta muy suavemente para que reaccione el aluminio. Si hay arsenito se formará arsenamina, que al incidir sobre el nitrato de plata produce una mancha negra. Si la solución de nitrato de plata es concentrada (50 por 100) o se pone un cristal de dicha sal sobre el papel, se origina primero un color amarillo que vira al negro, siendo entonces la reacción más sensible. Este ensayo es mucho más sensible que el a) y exige un ensayo en blanco con



el aluminio para saber si está exento de arsénico.

El arseniato no es reducido por el aluminio en medio alcalino.

En el tratamiento con carbonato sódico, el arsenito puede ser oxidado a arseniato por el Cu^{2+} y los complejos mercurícos, entre otros.

La investigación directa en el problema original del grado de oxidación del arsénico, se verifica conforme se indica en la última parte de esta marcha.

8. GERMANIO (IV) (Germanato)

Fundamento.—Formación de un complejo interno, de color azul, con la quinalizarina (tetraoxi 1, 2, 5, 8 antraquinona) en medio de ácido sulfúrico concentrado.

Procedimiento.—A tres gotas de la disolución del grupo primero, en placa de gotas, se añade ácido sulfúrico concentrado, hasta acidez, y una gota de quinalizarina disuelta en ácido sulfúrico concentrado, al 0,01 por 100. En presencia de germanio el color cambia de rojo a azul.

Los nitratos y boratos dan la misma reacción. La interferencia de los nitratos se elimina con sulfito sódico, añadiendo unos cristales después de acidular con el ácido sulfúrico concentrado, y agitando con una varilla hasta que desaparezcan los vapores pardo amarillentos de NO.

Cuando hay boratos es preciso separar el germanio por destilación con BrH 9M.

Los oxidantes energéticos: yodatos, nitritos, cloratos, bromatos, destruyen el color. Se les reduce por adición de un poco de sulfato de hidrazina.

Un exceso de fluoruros inhibe la reacción. En este caso deben ser eliminados acidulando el problema con sulfúrico diluido, añadiendo luego dos gotas del concentrado y evaporando hasta humos de SO₃. Después de diluir, se procede como antes.

9. ORO

Se encuentra, generalmente, en forma de complejos hidrogenados. Este elemento, puede precipitar parcial o totalmente al hervir con el carbonato sódico si existen reductores que actúen sobre él en medio alcalino. Por eso, generalmente, se le encuentra en el grupo segundo.

Se comprueba su presencia aquí —cuya sospecha puede tenerse por los ensayos previos de este grupo (pág. 24)— por las siguientes reacciones.

Fundamento.—Del ensayo a). Oxidación de la p-tetrametil-diaminodifenilmetano (base de Arnold), en medio débilmente ácido, a un carbinol de color azul.

Del ensayo b). Reducción al estado coloidal, de color pardo por reflexión y verde azulado por refracción, con peróxido de hidrógeno en medio alcalino.

Procedimiento.—**Ensayo a).** A medio ml de la solución del grupo primero se añaden tres gotas del reactivo y ácido clorhídrico diluído poco a poco. Color azul. Esta reacción viene interferida por los oxidantes y el I_4Hg^{2+} . En este caso hacer la reacción b).

Ensayo b). A cinco gotas del grupo primero se añaden cuatro gotas de peróxido de hidrógeno al 3 por 100. Enturbiamiento de color pardo a violáceo. Reacción buena y específica en este grupo.

El reactivo base de Arnold se prepara disolviendo 0'5 g de la base en 100 ml de etanol que contiene 5 ml de ácido acético glacial.

10. PLATINO

Se encuentra, generalmente, en forma de complejos halogenados. En presencia de reductores que actúen sobre él al tratar con carbonato sódico pasa al grupo segundo. Su presencia en este grupo se sospecha por los ensayos previos.

Fundamento.—Formación de un precipitado de color rojo con el ácido rubeanhídrico, debido a un complejo interno.

Procedimiento.—Colocar en placa de ensayos, dos gotas de la solución del grupo primero, otras dos de ácido clorhídrico concentrado y otra del reactivo (solución al 0,02 por 100 en acético glacial). Precipitado rojo que se intensifica con el tiempo.

El oro da un color amarillo pardusco, pero no precipitado.

El ensayo es muy sensible, pero la sensibilidad disminuye en presencia de oro.

11. TALIO (Talioso)

Fundamento.—Del ensayo a) Precipitación de yoduro de talio de color amarillo.

Del ensayo b) Color verde a la llama. Raya verde en el espectro.

Procedimiento.—**Ensayo a).** A tres gotas del grupo primero se añaden tres de yoduro potásico. Precipitado amarillo. Reacción buena y específica en este grupo.

Ensayo b). Al precipitado obtenido con yoduro potásico, centrifugado y lavado dos veces (para eliminar sodio), añadir una gota de ácido clorhídrico concentrado. Tomar con hilo de platino y llevar a la llama. Color verde esmeralda persistente. En el espectro se observará una línea verde muy característica de 5351 Å. Reacciones muy sensibles.

12. POTASIO

Fundamento.—Del ensayo a) Precipitación de $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_2\text{Na}$ amarillo

Del ensayo b) Color violeta claro a la llama.

Procedimiento.—**Ensayo a).** En un tubo de ensayo se acidulan con ácido acético diez gotas del grupo primero, agitando para que se desprenda CO_2 . Comprobar que la mezcla queda débilmente ácida. Disolver en otro tubo un poco de cobaltinitrito sódico en gotas de agua destilada. Añadir esta solución sobre la primera. Precipitado amarillo.

El catión amonio da la misma reacción y debe estar completamente eliminado.

Si al acidular con acético aparece un precipitado, conviene separarle previamente. Cuando hay mucho vanadio, al acidu-

lar aparece un color amarillo pardo (a veces también un precipitado), que no perturba.

Si hay talio en el problema es preciso separarlo con yoduro sódico 0,5N, pues da con el cobaltinitrito un precipitado rojo amarillento, que interfiere.

Ensayo b). Centrifugar el precipitado de cobaltinitrito. Lavar. Disolver en gotas de ácido clorhídrico concentrado. Tomar una gota con el lazo de un hilo de platino y llevar a la llama observando a través de un vidrio azul de cobalto. Color violeta claro de la llama. Esta reacción es poco sensible.

13. LITIO

Fundamento.—Del ensayo a). Precipitación con fosfato ácido de sodio en medio alcalino, y en presencia de alcohol, de fosfato de litio blanco.

Del ensayo b) Coloración rojo intensa a la llama.

Procedimiento.—**Ensayo a).** A diez gotas del grupo primero añadir cinco de hidróxido sódico 2N. Separar cualquier precipitado que pueda aparecer (Zr, Th), cinco gotas de fosfato ácido de sodio N y diez de etanol. Calentar suavemente al baño de agua. Precipitado blanco abundante. Si aparece una turbidez no debe considerarse el ensayo como positivo. De todas maneras, cualquier precipitado debe ser comprobado por el ensayo b).

Ensayo b). Al precipitado, centrifugado, obtenido con fosfato ácido de sodio, añadir unas gotas de ácido clorhídrico concentrado, después de haberlo lavado con agua y alcohol (1 : 1) para eliminar el sodio. Tomar una gota con el lazo del hilo de platino y llevarlo a la llama. Color rojo muy persistente, que es violeta a través de un vidrio azul de cobalto. Reacción muy sensible. En el espectro aparece una raya roja intensa a 6708 Å.

14. SELENIO (IV y VI) (Selenitos o seleniatos) *

El selenio se encontrará siempre en este grupo, a no ser que existan reductores que le precipiten al estado elemental al tratar con carbonato sódico, en cuyo caso pasará al grupo sexto.

Fundamento.—Aparición de un precipitado rojo, de selenio elemental, con yoduro potásico, en medio clorhídrico diluído.

Procedimiento.—Se acidulan con clorhídrico diluído cuatro gotas de la solución del grupo primero y se añaden tres de yoduro potásico 0,5N. Precipitado rojo.

Teluro, oro, platino y paladio dan color rojo, o amarillo-rojizo, con el yoduro que puede inducir a error. Se añaden unas gotas de tiosulfato sódico. Todos los colores rojos desaparecerán excepto el precipitado rojo del selenio. Reacción muy buena.

15. TELURO (IV y VI) (Teluritos o teluratos) *

El teluro, lo mismo que el selenio, se encontrará en este grupo en ausencia de reductores que actúen sobre él, porque entonces también llegará al grupo sexto.

Fundamento.—Reducción a teluro elemental, con sulfito sódico, del complejo I_6Te^{2-} , en medio ácido.

Procedimiento.—Se acidulan con clorhídrico cuatro gotas de solución del grupo primero y se añaden tres de yoduro potásico 0,5N. Separar cualquier precipitado que aparezca. Añadir a la solución unos cristales de sulfito sódico. Calentar. Precipitado negro o coloración parda oscura. Ni el platino ni el oro originan precipitado negro; a lo sumo, el oro puede originar una turbidez pardo violácea de aspecto muy distinto. La reacción es buena.

* Véase nota al pie de la página 10.

CATIONES QUE CIRCUNSTANCIALMENTE PUEDEN ENCONTRARSE EN ESTE GRUPO

Ya se ha indicado que además de estos quince elementos pueden encontrarse en este grupo primero cantidades variables de otros, de acuerdo con las circunstancias de la precipitación y de los iones coexistentes. Como la disolución de algunos puede ser total, es obligado el reconocimiento de los mismos, conforme se expone a continuación, sin que ello no signifique que no haya que identificarlos en su verdadero grupo de la marcha analítica. Aunque en principio, esta duplicidad de reconocimientos parezca un inconveniente, el hecho de encontrar en este grupo en su totalidad cationes que pertenecen a otros (estaño, aluminio, mercurio, etc.) puede dar una idea al analista acerca del estado en que se encuentran originalmente en el problema, por ejemplo, formando complejos muy perfectos, etc.

16. BERILIO

Se encuentra en este grupo como berilato o carbonato complejo, generalmente en pequeña cantidad. La mayor parte se encuentra en el grupo quinto.

Fundamento.—Del ensayo a) Formación de un complejo azul con la quinalizarina en medio alcalino.

Del ensayo b) Formación, con la morina, de un compuesto de berilio de composición desconocida, de intensa fluorescencia verde, en medio alcalino.

Procedimiento.—**Ensayo a)** Añadir a cinco gotas de la solución otras cinco de NaOH 2N. Separar cualquier precipitado que se pueda formar. Añadir el líquido claro a un tubo de ensayo que contenga aproximadamente un ml de quinalizarina (solución al 0,05 por 100 en NaOH 0,1N). En presencia de berilio el color violeta de la quinalizarina vira al azul. Buena reacción y específica en este grupo.

Ensayo b). A dos gotas del grupo 1.^o añadir NaOH 2N y separar cualquier precipitado que aparezca. Añadir a la solución dos gotas de morina. (Solución en etanol al 0,02 por 100). Fluorescencia verde, ya visible a luz diurna y mucho más acentuada en la ultravioleta.

Los cromatos y ferricianuros impiden ver la coloración verde. Se separan los primeros por precipitación con cloruro bórico en medio acético, y los ferricianuros reduciéndoles con H_2O_2 en el propio medio alcalino del carbonato sódico. En la solución alcalinizada con NaOH se reconoce el berilio como se indicó anteriormente. Buena reacción.

17. ALUMINIO

Pasará al grupo primero en pequeña cantidad como aluminato, o totalmente si está formando complejo con exceso de fluoruro.

Fundamento.—Del ensayo a) Formación de una laca de color rojo rosado entre el hidróxido de aluminio y el ácido aurintricarboxílico (aluminón).

Del ensayo b) Formación, con la morina, en medio acético, de un compuesto de intensa fluorescencia verde.

Procedimiento.—**Ensayo a).** A medio ml de la disolución añadir una gota de aluminón (solución acuosa al 0,1 por 100) y después ácido acético hasta reacción ácida débil. Precipitado rojo rosado.

Si se ha añadido demasiado ácido, puede disolverse el precipitado cuando es pequeño. En este caso, adicionar gotas de hidróxido amónico diluido, agitar y calentar al baño de agua. Flocula el hidróxido de aluminio de color rosa.

Un precipitado ligeramente rosa que pasa a blanco amarillento al añadir hidróxido amónico, no es reacción positiva.

En presencia de cromatos el color es rojo naranja.

Circonio, torio y berilio dan reacción parecida. La interferencia de los dos primeros se evita precipitándolos con gotas de hidróxido sódico 2N. Se centrifuga el precipitado y en el líquido claro se continúa como antes.

Si hay berilio es preciso realizar el ensayo b).

La reacción es buena pero su sensibilidad disminuye notablemente en presencia de los iones interferentes citados y también si existen molibdatos.

Ensayo b). A dos gotas del grupo 1.º añadir ácido acético hasta acidez y otras dos de morina (solución al 0,02 por 100 en etanol). Fluorescencia verde a la luz diurna y más acentuada a la ultravioleta.

Los cromatos y ferricianuros impiden ver la fluorescencia verde por lo que es necesario eliminarlos como se ha dicho para el caso del berilio.

En presencia de abundantes fluoruros son negativos los dos ensayos. Se eliminan los fluoruros tratando la muestra con NO_3H concentrado hasta acidez fuerte y evaporando hasta reducir el volumen hasta casi sequedad. Se diluye con unas gotas de agua, se centrifuga cualquier precipitado que haya podido aparecer y se verifican los ensayos sobre el líquido claro (1).

Hay que tener en cuenta que los reactivos muy alcalinos (carbonato sódico, álcalis fuertes, etc.), frecuentemente atacan las paredes de los recipientes de vidrio que los contienen, impurificándose con pequeñas cantidades de aluminio procedente del silicato del vidrio. Una débil reacción de aluminio en el grupo

(1) Se comprueba la existencia de fluoruro por el siguiente ensayo: En un tubo de ensayo limpio se disuelven unos cristales de dicromato potásico en un ml de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta para ayudar a la disolución y se hace resbalar el líquido por el tubo de manera que fluya uniformemente por las paredes. Se añaden ahora, con las debidas precauciones, unas gotas de la solución del grupo primero previamente aciduladas con sulfúrico 2N. Se calienta de nuevo, sin que el líquido hierva, durante un minuto. Se hace ahora resbalar el líquido por las paredes del tubo y si el líquido fluye de una manera irregular, habiendo zonas que no son mojadas como si estuvieran recubiertas de grasa, es señal de la existencia de fluoruro (ensayo de corrosión).

primero, que no se confirma luego con mayores cantidades en el grupo quinto, puede significar simplemente impurezas debidas a los reactivos.

18. MERCURIO (II) (Mercúrico)

Existe en la solución del grupo primero cuando se encuentra formando complejos estables, con los aniones tiocianato o yoduro o un exceso grande de cloruro, que evitan su precipitación con carbonato sódico. (Otros complejos, como los cianurados o de tiosulfato, sólo estables en medio neutro o alcalino, han sido destruídos en la preparación del problema. También se habrá destruído el complejo yodurado si hubo necesidad de tratar el problema con H_2O_2).

Fundamento.—Precipitación de mercurio metálico con estannito. En presencia de oro o teluro, que precipitan también, se modifica el ensayo formando los complejos yodurados correspondientes y tratando, en medio ácido, con cloruro estannoso, que precipitará al oro y al teluro, pero no al mercurio (Véase página 18). Sobre el líquido claro se precipita el mercurio en medio alcalino con estannito.

Procedimiento.—En una depresión de una placa de gotas se añaden dos de cloruro estannoso y luego otras de hidróxido sódico 2N hasta que se disuelva el precipitado inicialmente formado y quede reacción alcalina (preparación de estannito). Comprobar que la reacción es alcalina. Se añaden ahora dos gotas del grupo primero. Precipitado negro indica mercurio.

Los compuestos de oro y teluro dan también precipitado negro. Si existen estos elementos citados se identifica el mercurio con el siguiente ensayo: A tres gotas del grupo primero se añaden cinco de yoduro potásico 2N. Se separa cualquier precipitado que pueda aparecer (ITI). Se acidula con ClH 2N y se añaden cuatro gotas de cloruro estannoso. Precipitarán oro y teluro (también selenio). Se centrifuga y con el líquido claro se procede como antes teniendo cuidado que la mezcla quede bien alcalina.

Puede saberse si existen los complejos I_4Hg^{2-} ó $(SCN)_4Hg^{2-}$ por las pruebas siguientes.

I_4Hg^{2-} : A dos gotas del grupo 1.º añadir una de NaOH 2N y otra de amoníaco diluído. Precipitado pardo.

$(SCN)_4Hg^{2-}$: Acidular cuatro gotas del grupo 1.º con ClH diluído, añadir otra de sulfato de cinc normal y otra de nitrato de cobalto normal. Agitar. Precipitado azul de mercuritiocianato de cobalto y cinc.

19. ESTAÑO (II y IV)

El Sn^{2+} puede pasar al grupo primero en muy pequeña cantidad. Este grado de oxidación del estaño es inestable y, poco a poco se oxida a Sn^{4+} . A su vez, este α -estánnico procedente de la oxidación del estannoso, lentamente se transforma en β -estánnico, insoluble en carbonato sódico y, en consecuencia, precipitando.

Cuando inicialmente el problema contiene Sn^{4+} , si se encuentra en forma β , precipita totalmente con el carbonato sódico, y si se trata de compuestos α -estánnicos, con la ebullición prolongada con el reactivo, se transforma más o menos totalmente en la forma beta, insoluble. Es decir, que la cantidad posible de estaño, tanto estannoso como estánnico, que se encuentren en este primer grupo será muy pequeña, por lo que este elemento debe de investigarse preferentemente en el grupo segundo, que es el suyo. Se exceptúa el caso en que exista cantidad abundante de fluoruro, porque entonces el carbonato no ejerce acción sobre los complejos fluorurados del estaño y éste pasa totalmente al grupo primero. También la existencia de abundantes cationes del grupo primero inducen la disolución de los compuestos de estaño (1). Esta es la razón de investigar aquí este elemento.

(1) R. RINCON.—Tesis doctoral. *Revista de la Facultad de Ciencias de Oviedo*. Vol. 5, núm. 2 (1964).

Fundamento.—Formación de una luminiscencia azul característica cuando se calientan los compuestos de estaño, sometidos a la acción del hidrógeno nascente, sobre llama de mechero Bunsen.

Ensayo b) Reducción a Sn^{2+} , en medio ácido, con hierro y precipitación con Hg^{2+} .

Procedimiento.—**Ensayo a).** A tres gotas del grupo 1.º dispuestas en una depresión de la placa, se añaden 5 de CIH concentrado y un trocito de cinc (puro, exento de estaño, ¡ensayo en blanco!) Debe producirse efervescencia; en caso contrario, añadir una gota más de CIH concentrado. Llenar hasta la mitad un tubo de ensayo con agua del caño y agitar con él la mezcla. Introducir en un mechero de buen tiro la parte del tubo que ha estado sumergida en la mezcla reaccionante. En presencia de estaño, (di o tetravalente) la superficie externa del tubo se cubre de un manto de luminiscencia azul.

Para el buen éxito del ensayo es necesario un mechero de buen tiro que tenga abierta por completo la entrada del aire.

La reacción es muy buena, pero sólo mucha práctica permite apreciar el orden de magnitud del estaño presente.

El talio interfiere por el color verde que da a la llama. Se le separa previamente por precipitación con yoduro potásico.

Ensayo b). A cinco gotas de la solución añadir CIH concentrado hasta acidez fuerte. Introducir un alambre de hierro o hierro en polvo (éste es más reactivo). Calentar para que se inicie la reacción y dejar unos minutos desprendiendo hidrógeno.

Pueden aparecer precipitados negros (Au, Pt, Te, Sb o carburos de hierro si éste es impuro), rojo (Se) o azules (reducción de volfratos o molibdatos, estos últimos cuando se encuentran junto a fosfatos). Los molibdatos solos, sin fosfatos, pueden dar soluciones amarillo verdosas o violáceas y el vanadio color verde azulado.

Se centrifuga, se trasvasa el líquido claro a otro tubo y se hierve para reoxidar las valencias inferiores de Mo o V. Añadir ahora gotas de Cl_2Hg 0,5N. Precipitado blanco (Cl_2Hg_2), negro (I-I) o gris (mezcla de ambos) confirman el estaño.

20. ANTIMONIO

Se puede encontrar parcialmente en el grupo primero cuando se añade exceso de carbonato o se separa el precipitado de carbonatos cuando aún está muy caliente la mezcla, y también en presencia de arseniatos, Sn^{2+} o complejos del Hg^{2+} que favorecen la disolución. Tiene tendencia a dar soluciones turbias que depositan mal por centrifugación.

Por disminuir notablemente el potencial redox del sistema $\text{Sb}^{5+} / \text{Sb}^{3+}$ en medio alcalino, el antimonio que llegue a este grupo será, en general, pentavalente.

Fundamento.—Del ensayo a) Precipitación del oxisulfuro de antimonio, $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$, rojo, por tratamiento con tiosulfato sódico sólido en medio ligeramente ácido y en presencia de AEDT para evitar interferencias (1).

Del ensayo b) Formación de color o precipitado azul, de composición desconocida, con Rodamina B.

Procedimiento.—Ensayo a). A cinco gotas de la disolución se añade ácido clorhídrico diluido hasta neutralidad. No importa que se origine un precipitado. Se añade ahora un volumen igual de AEDT al 5 por 100. Se adiciona alrededor de medio gramo de tiosulfato sódico sólido y se calienta a ebullición. Un precipitado rojo naranja confirma el antimonio.

Esta reacción viene perturbada por selenio y telurio, que deben ser separados previamente con cloruro estannoso en medio ácido, neutralizando con hidróxido sódico después de la separación y operando como anteriormente.

Buena reacción. Verificar un ensayo paralelo con una sal de antimonio. Es común del antimonio tri o pentavalente.

Ensayo b). Se acidulan cinco gotas del grupo primero con ClH 2N, y se añaden dos más en exceso. Se hierve para eliminar CO_2 . Se separa cualquier precipitado que pueda aparecer (WO_3 , etcétera). Se añade, poco a poco y agitando, un volumen igual

(1) S. ARRIBAS y M. L. ALVAREZ.—*Inf. Quím. Anal.*, 16, núm. 6, (1962).

de Rodamina B (solución acuosa al 0,01 por 100). Esta cambia su color rojo por azul, o aparece un precipitado azul en presencia de antimonio. La reacción es más sensible si se extrae en benceno. El oro perturba y debe ser precipitado previamente con peróxido de hidrógeno en medio alcalino.

Este ensayo es mucho más sensible que el a), pero menos seguro.

21. CIRCONIO

Se encuentra parcialmente en este grupo primero, generalmente, en pequeña cantidad como carbonatos complejo. En presencia de fluoruros forma un complejo muy perfecto con este anión y no precipita con carbonato sódico.

Fundamento.—Del ensayo a) Formación de una mancha de color marrón, con el ácido p-dimetilaminoazofenilarsónico, en medio ácido, sobre papel de filtro, debido a un complejo interno.

Del ensayo b) Formación de una laca de color rojo violáceo, estable en medio clorhídrico, con alizarina S.

Procedimiento.—**Ensayo a).** Sobre un papel de filtro duro se deposita una gota del reactivo. (Se disuelven 0,1 g del producto en 100 ml de etanol que contiene 5 ml de ClH concentrado). Se deja secar. Se toma una gota del grupo primero y se añaden otras de ClH 2N hasta acidez ligera. Una gota de esta mezcla se deposita sobre el papel reactivo. En presencia de circonio aparece una mancha marrón o parda que destaca sobre el rojo del reactivo.

Sb, Th y Au, dan también coloraciones pardas, inestables frente al ClH 2N caliente. Si una vez formada la reacción se sumerge el papel unos minutos en un baño de ClH 2N caliente (unos 60°) desaparecen las manchas debidas a otros cationes, y también el color rojo del reactivo que no ha reaccionado, permaneciendo la parda debida al circonio.

Los molibdatos y volframatos dan coloraciones violáceas que pueden perturbar. Se elimina esta interferencia adicionando una gota de peróxido de hidrógeno al 30 por 100 al problema, una vez acidulado, antes de depositarse sobre el papel reactivo.

Reacción muy sensible.

Ensayo b). En una placa de gotas se depositan dos de la disolución del grupo primero y otras de ClH 2N hasta acidez débil. Añadir una del reactivo (solución acuosa al 0,1 por 100 de Alizarina S). Color o precipitado rojo violáceo que no desaparece por adición de una gota de ClH concentrado, pero que se destruye, quedando la solución amarilla, por adición de fluoruro sódico, indica circonio.

La reacción es específica en estas condiciones, ya que las lacas que puedan originar otros cationes presentes en este grupo (Al, Be) se destruyen en medio clorhídrico.

El ensayo es también muy sensible, pero menos que el a).

El anión fluoruro inhibe ambos ensayos. En su presencia (véase nota al pie de a pág. 40) se eliminan por tratamiento con nítrico concentrado (no otro ácido) conforme se ha dicho para el aluminio (núm. 17).

22. TORIO

Se encuentra en este grupo en forma de carbonato complejo, si bien la mayor parte llega al grupo quinto.

Fundamento.—Del ensayo a) Precipitación con ácido oxálico, en medio clorhídrico diluído, de un oxalato de torio de color blanco.

Del ensayo b) Precipitación con un fluoruro alcalino, en medio clorhídrico diluído, de fluoruro de torio de color blanco.

Procedimiento.—Medio ml de la disolución del grupo primero, se acidula con ácido clorhídrico sin añadir un exceso de éste. Separar cualquier precipitado que se pueda formar. Hacer dos partes:

Ensayo a). A una de ellas, se adiciona solución saturada de ácido oxálico. Calentar. Precipitado blanco.

Perturba el oro, que es reducido por el oxálico y que debe ser separado previamente por precipitación con H_2O_2 en medio alcalino.

Ensayo b). A la otra, añadir más clorhídrico y un exceso de solución saturada de fluoruro sódico o potásico. Precipitado blanco.

Los cationes que podrían originar precipitados blancos insolubles en medio clorhídrico (lantánidos) no se encuentran en el grupo primero, por lo que los dos ensayos son aquí prácticamente específicos del torio.

23. MAGNESIO

Se encuentra generalmente en pequeña cantidad como carbonato doble.

La mayor parte, o todo, el magnesio se encontrará preferentemente en el grupo sexto.

Fundamento.—Del ensayo a) Formación de una laca de color rosado por adsorción del amarillo de titanio por el hidróxido de magnesio.

Del ensayo b) Formación de una laca de color azul debida a la adsorción del magnesón por el hidróxido de magnesio.

Procedimiento.—**Ensayos a) y b).** Se ponen cuatro gotas de la solución del grupo primero en sendos tubitos de ensayo. A uno se añade una gota de amarillo de titanio y al otro una de magnesón (1). Se añaden ahora gotas de NaOH 2N a cada uno de ellos. Precipitado rojo vivo con amarillo de titanio, y azul claro con magnesón, comprueban el magnesio.

El magnesón vira al violeta claro en medio alcalino. No debe confundirse este cambio de color con el precipitado azul

(1) Amarillo de titanio: Solución al 0,1 por 100 en etanol. Magnesón: Solución al 0,1 por 100 en etanol de 50 por 100.

cuando hay magnesio. Los precipitados se hacen más visibles si se calienta al baño maría.

Torio y circonio dan precipitados blancos con el hidróxido sódico que no adsorben el colorante, por lo que no hay cambio en el color de éste.

Las reacciones son muy buenas.

GRUPO SEGUNDO O CATIONES QUE PRECIPITAN CON EL ACIDO NITRICO

Cationes.— Sb^{5+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} (incolores); Au^{3+} y Pt^{4+} (amarillos).

Fundamento de la investigación.—Si se trata el precipitado obtenido con carbonato sódico, lo más seco posible, con ácido nítrico concentrado y se calienta a ebullición, se disuelven los precipitados correspondientes a los cationes de los grupos siguientes. Los pertenecientes a este grupo segundo se transforman en compuestos insolubles (Sn , Sb , Ti) para lo que es necesario evaporar hasta reducir el volumen a casi sequedad, o bien permanecen inalterados (Au y Pt). El precipitado de antimonio se transforma, en principio, en ácidos antimonioso y antimónico, blancos voluminosos, que por ebullición se deshidratan parcialmente dando los respectivos anhídridos, al mismo tiempo que el precipitado disminuye de volumen y adquiere aspecto pulverulento. Cuando la ebullición se prolonga el precipitado toma ligero color amarillo por transformarse en pentóxido de antimonio. También los compuestos de estaño y titanio pueden adquirir un tinte amarillento con la ebullición persistente.

Los precipitados de estaño se oxidan y originan ácido metaestánnico blanco y voluminoso y los de titanio, por ebullición prolongada, se transforman en ácido metatitánico, blanco pulverulento.

Al concentrar pueden precipitar nitratos de bario, estroncio o plomo, blancos cristalinos, insolubles en el ácido nítrico concentrado, o sales básicas diversas. Todos estos precipitados, excepto los del grupo segundo, se disuelven al diluir y calentar. El de titanio puede disolverse parcialmente pasando hasta el grupo de los hidróxidos.

Si en el tratamiento con carbonato sódico han precipitado por reducción oro y platino elementales, quedan aquí en forma de residuo negro pardusco, insoluble en el ácido nítrico. Cuando el precipitado obtenido con carbonato sódico ha sido mal lavado puede retener abundantes cloruros, en cuyo caso, al tratar con nítrico y concentrar, puede formarse un poco de agua regia que disuelve parcialmente estos metales, lo que significa un inconveniente notable ya que llegarán hasta el grupo sexto perturbando algunas reacciones.

Algunos precipitados de este grupo, particularmente el ácido metaestánnico, tienen propiedades adsorbentes muy acusadas por lo que, en ocasiones, pueden quedar retenidas aquí pequeñas cantidades de cationes pertenecientes a otros grupos, por lo que conviene dejar el precipitado cierto tiempo en digestión al baño de agua y lavarle luego bien. A pesar de todo, hay que contar con algunas impurezas; por ejemplo, si algo de volframio, molibdeno o vanadio, han llegado hasta aquí, permanecerán insolubles en forma de precipitado amarillo vivo o amarillo pardusco. Así mismo puede quedar retenida algo de sal básica de hierro, de color pardo, particularmente cuando con el carbonato sódico ha precipitado un compuesto negro ferroso-férrico. Cuando el problema contiene mucho manganeso, puede permanecer insoluble en el nítrico algo de Mn_2O_3 que se solubiliza totalmente por adición de una gota de peróxido de hidrógeno, con el que también se disuelve la posible sal básica de hierro precipitada.

El precipitado lavado se disuelve en ácido clorhídrico más H_2O_2 fácilmente, excepto las posibles impurezas de WO_3 y los precipitados que inicialmente contuviese el problema que no se han transformado en el carbonato sódico y que sean insolubles en los reactivos utilizados en este grupo.

En porciones de la disolución se identifican Sb, Sn, Ti, Au y Pt, según el esquema siguiente:

ESQUEMA DEL GRUPO SEGUNDO

Tratar el precipitado obtenido con CO_3Na_2 por NO_3H conc. Hervir, diluir, calentar, centrifugar.

↓ Residuo: Sb_2O_5 , SnO_3H_2 , TiO_3H_2 , Au, Pt. Solución: Grupos siguientes.

Lavar y disolver en $\text{ClH} + \text{H}_2\text{O}_2$

En porciones independientes identificar los cationes.

1. ^a porción Antimonio	2. ^a porción Estaño	3. ^a porción Titanio	4. ^a porción Oro	5. ^a porción Platino
a) Con $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$, precipitado rojo. b) Con AEDT más Cl_2Hg precipitado negro.	a) A la llama del mechero, luminiscencia azul. b) Con Cl_2Hg previa reducción con hierro metálico, precipitado blanco gris o negro.	a) Con H_2O_2 color amarillo naranja. b) Con ácido cromotrópico, color rojo pardo	a) Con H_2O_2 en medio alcalino, precipitado violeta. b) Con base de Arnold, color azul.	a) Con ácido rubeanhídrico, precipitado rojo pardo. b) Con IK color rojo intenso.

Procedimiento.—1. El precipitado obtenido con carbonato sódico, privado de la mayor parte de agua, (pág. 19) se trata con diez gotas de ácido nítrico concentrado, o más, según sea la cantidad de precipitado, y se calienta a ebullición a llama directa

con cuidado para evitar proyecciones, prosiguiendo la ebullición hasta reducir el volumen a casi sequedad (1).

Se diluye con 1 ml de agua más diez gotas de nitrato amónico 0,5N y otra de ácido nítrico diluido y se deja al baño maría cinco minutos (2). Se centrifuga y se extrae el líquido claro que se reserva para los grupos siguientes.

Se lava bien con agua caliente dos veces, con 1 ml de cada vez, a la que se han añadido gotas de nitrato amónico, poniendo en contacto todo el precipitado con el agua de loción. El primer ml del lavado se incorpora a la solución para el grupo siguiente.

2. El residuo precipitado ha de ser blanco, o ligeramente amarillento, y constituido por: Sb_2O_3 , SnO_3H_2 , y TiO_3H_2 . Cuando hay oro y platino que han precipitado al tratar con carbonato sódico, quedan aquí insolubles en forma de precipitado negro pardusco.

Un precipitado amarillo vivo puede ser debido a WO_3 que llegó hasta aquí, y otro amarillo pardo, a pequeñas cantidades de sales básicas de hierro, o a vanadio o molibdeno que han podido quedar aquí retenidos.

Se trata el precipitado por un ml de clorhídrico 1 : 1 más cuatro gotas de peróxido de hidrógeno y se calienta para ayudar a la disolución. Si hay titanio se origina color amarillo naranja que desaparece al hervir. Si el problema contenía vanadio y no ha sido separado bien con carbonato sódico, el color amarillo con peróxido de hidrógeno puede ser debido al vanadio retenido en este grupo.

(1) Para precipitar cuantitativamente el Sn, Sb y Ti sería necesario evaporar a sequedad. Esto tiene el inconveniente de que se formarían sales básicas diversas de otros cationes que luego serían difícilmente solubles. Las muy pequeñas cantidades de Sn o Sb que pueden pasar a la solución, no molestan los ensayos del resto de los cationes. La solubilidad del Ti es mayor y por eso se prevé su identificación en el grupo de los hidróxidos.

Si no se ha verificado previamente la precipitación con carbonato sódico y se quisieran separar estos cationes de un líquido problema, sería necesario la evaporación a sequedad después de la adición del ácido nítrico con los inconvenientes citados. La adición de nítrico sobre un precipitado de hidróxidos de antimonio, estaño y titanio transforma rápidamente a éstos en los óxidos o ácidos insolubles correspondientes.

(2) El nitrato amónico tiene por objeto impedir la peptización del ácido metaestánnico.

Un residuo insoluble, amarillo pardo, será de sales básicas de hierro, o de WO_3 . También pueden quedar aquí residuos insolubles cuando se trata de problemas inicialmente precipitados en forma de sales poco solubles no atacables por la ebullición con CO_3Na_2 (1).

En porciones independientes de esta solución se identifican los cationes:

1. ANTIMONIO

Fundamento.—Del ensayo a) El mismo que el consignado en el núm. 20 del grupo primero, es decir precipitación del oxisulfuro de antimonio, Sb_2S_2O , rojo, por tratamiento con tiosulfato sódico, sólido, en medio ligeramente ácido y en presencia de AEDT (1).

Del ensayo b) Reducción del mercúrico a mercurio metálico por el Sb^{3+} en medio alcalino fuerte y en presencia de AEDT que impide la formación de óxido amarillo de mercurio y favorece la reducción. Para verificar este ensayo hay que reducir previamente el Sb^{3+} a Sb^{2+} con sulfito sódico.

Procedimiento.—**Ensayo a).** A cinco gotas de la solución se añaden gotas de hidróxido sódico 2N hasta neutralidad. No importa que se origine un precipitado. Se añade ahora un volumen igual de AEDT al 5 por 100. Se adiciona alrededor de medio gramo de tiosulfato sódico sólido y se calienta a ebullición. Un precipitado rojo naranja confirma el antimonio.

La reacción es muy buena. Verificar un ensayo paralelo con una sal de antimonio.

(1) La naturaleza de estos precipitados puede ser muy variada y su identificación, a veces, laboriosa. Con la ebullición con carbonato sódico la mayoría de estos precipitados se transforman, al menos parcialmente, y lo suficiente como para que los correspondientes cationes puedan ser identificados en sus grupos respectivos. Para el caso de que aquí quedase un abundante precipitado insoluble, consúltese para su identificación F. Burriel, F. Lucena y S. Arribas (ob. cit., pág. 520).

(1) S. ARRIBAS y M. L. ALVÁRIZ.—*Inf. Quím. Anal.*, 19, núm. 6 (1962).

Ensayo b). A cinco gotas de la solución se añaden varios cristales de sulfito sódico y se hierve para reducir Sb^{3+} a Sb^{2+} (el Sn^{4+} no es reducido). Se separa cualquier precipitado que pueda formarse (oro). Se añaden ahora seis gotas de AEDT al 5 por 100, dos de Cl_2Hg 0,5N y una lentejita de NaOH. Agitar para disolver el hidróxido. Precipitado negro alrededor del NaOH que pronto se difunde por todo el líquido. Buena reacción.

El Sn^{2+} da la misma reacción, pero no puede encontrarse aquí porque todo el estaño es tetravalente después del tratamiento con nítrico concentrado, y el ácido sulfuroso no le reduce.

El oro se reduce también con AEDT y NaOH, dando un precipitado negro, por lo que, en su presencia no puede hacerse esta reacción, ya que la precipitación del oro con sulfito, puede no ser completa.

2. ESTAÑO

Se realizan los mismos ensayos que los propuestos para el grupo primero (núm. 19); es decir, producción de luminiscencia azul y reducción del Sn^{4+} a Sn^{2+} con hierro metálico y posterior oxidación con catión mercuríco con precipitación de Cl_2Hg_2 (blanco) o mercurio elemental (negro) o mezcla de ambos (gris).

Procedimientos.—Ensayo a). Se ponen cinco gotas de la solución en una depresión de la placa, tres de CIH concentrado y se añade un trocito de cinc puro (exento de estaño), (i ensayo en blanco!). Agitar la mezcla con un tubo de ensayo lleno de agua hasta la mitad e introducir en un mechero de buen tiro la parte del tubo que ha estado sumergida en la mezcla reaccionante. En presencia de estaño la superficie externa del tubo se cubre de un manto de luminiscencia azul.

Se recuerda que es necesario disponer de un mechero de buen tiro, que tenga abierta por completo la entrada de aire para que el ensayo resulte positivo. La reacción es muy sensible.

Ensayo b). A cinco gotas de la solución, en tubo de ensayo, añadir un poco de hierro en polvo o un alambre de hierro (el polvo reacciona mejor). Calentar para que se inicie la reacción y dejar unos minutos desprendiendo hidrógeno. Si hay oro o platino, persistir el tratamiento hasta que precipiten por completo al estado elemental. Centrifugar y sacar el líquido claro. Hervir de nuevo y añadir dos gotas de cloruro mercúrico 0,5N. Aparece un precipitado blanco, gris o negro, según la cantidad de Sn^{2+} presente.

3. TITANIO

Fundamento.—Del ensayo a) Formación del complejo TiO_2^{2+} , de color amarillo naranja, con el peróxido de hidrógeno.

Del ensayo b) Formación de un color rojo pardo con el ácido cromotrópico.

Procedimiento.—**Ensayo a)** A tres gotas de la solución, en placa, se añaden tres de ácido sulfúrico diluido y una gota de H_2O_2 al tres por ciento. Color amarillo naranja. Si ha llegado hasta aquí vanádico, la reacción es la misma. Si se añade ahora un poco de FNa sólido, el color debido al titanio desaparece, permaneciendo inalterado si se debe al vanadio.

Ensayo b). Se pone sobre papel de filtro una gota de la solución y encima otra de ácido cromotrópico (solución acuosa al 5 por 100 de la sal sódica). Color pardo rojizo claro en presencia de titanio, que se acentúa con el tiempo.

El vanadio produce color amarillo que no interfiere la apreciación del color del titanio cuando la reacción se verifica sobre papel de filtro. Reacción muy sensible.

4. ORO

Se verifican los ensayos a) y b) que se han indicado en el grupo primero (núm. 9).

Procedimiento.—Ensayo a). A medio ml de la disolución se añaden tres gotas de la solución del reactivo (véase su preparación en el núm. 9 del grupo primero) y carbonato sódico poco a poco. Color azul. Reacción sensible.

Ensayo b). A cinco gotas de la disolución se añade hidróxido amónico 2N hasta alcalinidad. Separar cualquier precipitado que aparezca. Adicionar cuatro gotas de H_2O_2 . Enturbiamiento de color pardo a violáceo (pardo por reflexión y verde azulado por refracción). Este ensayo es menos sensible que el a).

5. PLATINO

Fundamento.—Del ensayo a) El mismo que para el grupo primero (núm. 10).

Del ensayo b) Formación de un color rojo intenso con el IK.

Procedimiento.—Ensayo a). Colocar en placa de ensayos, dos gotas de la solución y otras dos de ácido rubeanhídrico (Solución al 0,02 por 100 en acético glacial). Dejar estar. Precipitado rojo que se intensifica con el tiempo. El oro da color amarillo pardusco.

El ensayo es muy sensible.

Ensayo b). A tres gotas de la disolución añadir otras tres de IK 0,5N. Color rojo intenso.

El oro, da con las primeras gotas del reactivo un precipitado pardusco que se disuelve en exceso de IK, dando color amarillo.

Buena reacción en este grupo.

GRUPO TERCERO O CATIONES QUE PRECIPITAN CON EL ACIDO CLORHIDRICO

Cationes.— Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} (incolores).

Fundamento de la investigación.—Al tratar con CIH diluido la disolución nítrica de los cationes, precipitarán los correspondientes cloruros de plata, plomo y mercurioso.

Debido a la abundancia del anión nitrato aquí existente, el plomo sólo precipitará cuando su concentración sea elevada y la mayor parte del mismo pasará al grupo cuarto donde se separa en forma de sulfato.

La existencia aquí de ión mercurioso es problemática, ya que aún cuando originalmente le contuviera el problema, al tratar con carbonato sódico en el grupo primero se habrá dismutado en mercurio metálico y catión mercúrico. Al tratar el mercurio precipitado por el ácido nítrico pueden formarse iones mercuriosos o mercúricos, lo que depende de la concentración de metal y del tiempo de ebullición. Generalmente, se origina ión mercúrico, a no ser que sea abundante la cantidad de mercurio metálico precipitado.

De otra parte, la comprobación de mercurioso en este grupo no indica que el problema lo contenga, ya que puede provenir de la disolución del mercurio metálico precipitado por la reducción de complejos mercúricos en el tratamiento con carbonato sódico, conforme se ha indicado en el lugar correspondiente (página 18). Así pues, el hecho de encontrar en este grupo ión

mercurioso, indica sólo la existencia de compuestos de mercurio; por esta razón, este catión debe ser reconocido por ensayo directo, como se indica al final de esta marcha.

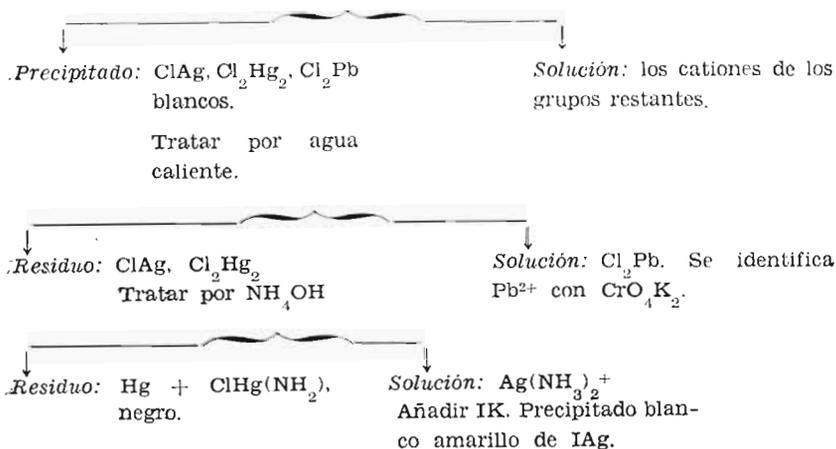
Tratando el precipitado de cloruros por agua caliente se solubiliza el cloruro de plomo, que se identifica en la solución por el precipitado amarillo que origina con cromato potásico.

El residuo de cloruro de plata y cloruro mercurioso se trata por NH_4OH en el que el ClAg se disuelve formando el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y el Cl_2Hg_2 ennegrece por precipitar mercurio metálico por dismutación, ennegrecimiento que es suficiente para su caracterización.

La disolución amoniacal se divide en dos partes. A una se añade yoduro potásico y precipitará yoduro de plata, amarillo pálido, en virtud del bajo producto de solubilidad de este precipitado. A la otra se añade ClH 2N hasta acidez. Reprecipitará el cloruro de plata al neutralizar el hidróxido amónico.

ESQUEMA DEL GRUPO TERCERO

A la disolución nítrica se añade ClH 2N hasta precipitación total.



Procedimiento.—1. A la disolución nítrica del precipitado obtenido con carbonato sódico —o al problema original previamente ácido si no se ha tenido necesidad de separar los dos primeros grupos— se añaden cuatro gotas de ClH 2N y se agita. Se calienta suavemente para favorecer la coagulación de los cloruros; se deja enfriar para que precipite el Cl_2Pb y se centrifuga.

Se pasa el líquido a un tubo etiquetado "Grupo cuarto y siguientes".

El precipitado puede ser: blanco cuajoso, que puede tomar un tinte violáceo por exposición a la luz, de ClAg; cristalino, en forma de agujas, de Cl_2Pb y denso pulverulento de Cl_2Hg_2 .

Se lava dos veces con medio ml de agua fría cada vez a la que se ha añadido una gota de ClH diluido (efecto de ión común).

2. Se trata el precipitado con un ml de agua hirviente, centrifugando cuando aún está caliente. Se pasa el líquido claro a un tubo y se añaden dos gotas de cromato potásico 0,5N. Precipitado amarillo indica **plomo** en cantidad abundante.

3. Al residuo procedente de separar el plomo se añade un ml de NH_4OH 2N, poniendo en contacto el precipitado con el reactivo. Se centrifuga.

Un precipitado negro intenso inmediato indica **mercurioso**, reacción suficientemente sensible y específica en este grupo, por lo que no se necesita más comprobación.

4. El líquido claro anterior se divide en dos partes. A una se añade dos gotas de IK 0,5N. Precipitado blanco ligeramente amarillo, indica **plata**. (Aunque el yoduro de plata es amarillo, en presencia de amoníaco tiene color más bien blanco). A la otra, se adiciona ClH 2N hasta acidez. Precipita nuevamente ClAg.

GRUPO CUARTO: CATIONES QUE ORIGINAN SULFATOS INSOLUBLES

Cationes.—Ba, Sr, (Ca), Pb, incoloros.

Fundamento del análisis.—Si se añade ácido sulfúrico diluído, o un sulfato alcalino, al líquido procedente de separar el grupo tercero, precipitarán los sulfatos alcalinotérreos y el de plomo. El sulfato de bario, por ser el más insoluble, precipita enseguida, aún en frío; los de estroncio y plomo, sólo precipitan después de calentar, a no ser que su concentración sea elevada, el de calcio, en general, no precipitará, y sólo lo hará cuando existen grandes cantidades de catión o se añade etanol abundante.

El etanol favorece también la precipitación de los sulfatos de plomo y estroncio, y por eso se emplea en algunos esquemas analíticos, pero tiene el inconveniente de que, en su presencia, coprecipitan sales básicas de cationes hidrolizables, principalmente bismuto, cuya separación puede ser incluso total, aparte de introducir cantidades abundantes de un líquido orgánico en el problema, cuya eliminación es necesaria antes de emprender la separación del grupo de los hidróxidos. Por esta razón, no se emplea el etanol en este esquema y se prevé la investigación del calcio en el grupo de los complejos amoniacales.

Dada la acidez del problema al llegar a este grupo (se ha añadido ácido nítrico en el grupo segundo y ácido clorhídrico en el tercero), es preferible utilizar como precipitante un sulfato alcalino en lugar del ácido sulfúrico, y entre aquéllos, el sulfato amónico, que posee las ventajas de favorecer la disolución

del sulfato de calcio, no precipitar sulfatos dobles de circonio, cerio y tierras raras, como ocurre con los otros sulfatos alcalinos, e introducir el catión amonio que va a ser necesario en el grupo quinto.

Tratando el precipitado con agua fría se disuelve el posible sulfato de calcio precipitado, identificando el Ca^{2+} en la solución con oxalato amónico. Un resultado positivo indica cantidades grandes de este catión.

Una separación sencilla de los tres sulfatos se puede lograr aprovechando su disolución selectiva en AEDT a distintos grados de acidez.

En efecto, el sulfato de plomo se disuelve en el AEDT casi instantáneamente, incluso en medio moderadamente ácido (pH no inferior a 2,5), mientras que los otros dos sulfatos son insolubles en dicho medio ácido. El sulfato de estroncio es soluble entre un pH comprendido entre 5 y 5,9, mientras que el de bario permanece insoluble. Finalmente, en medio alcalino se solubiliza el sulfato de bario.

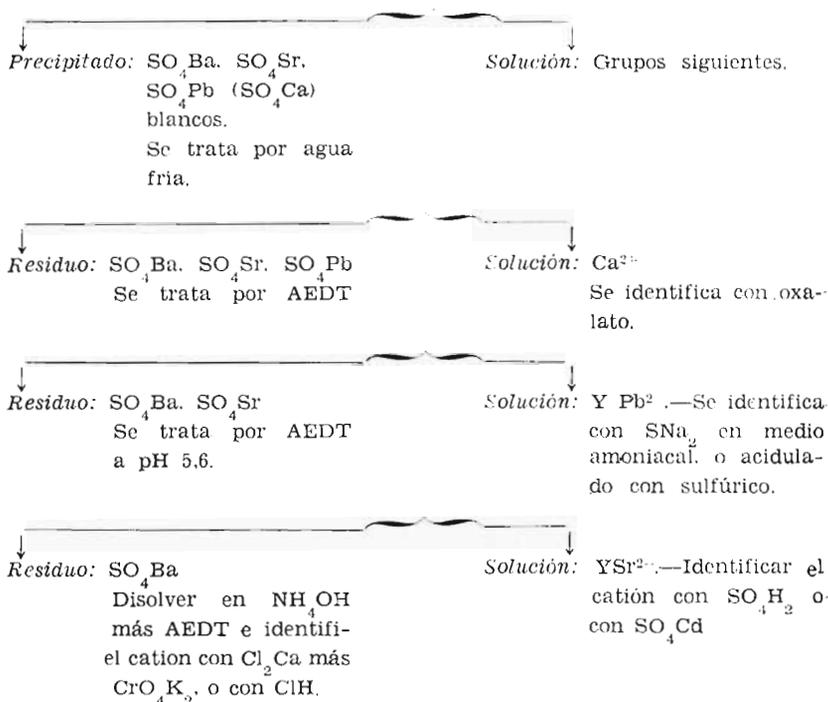
En la disolución que contiene plomo como YPb^{2-} se caracteriza el catión por la precipitación de sulfuro de plomo, negro, tratando con sulfuro sódico en medio amoniacal, o por la destrucción del complejo, con reprecipitación del SO_4Pb , por acidulación con sulfúrico.

El estroncio se identifica en la disolución por desplazamiento de su complejo por el sulfato de cadmio y reprecipitación del SO_4Sr ; o bien por destrucción del complejo con sulfúrico. Y, finalmente, el bario queda identificado por precipitación como cromato, previo desplazamiento de su complejo por cloruro de calcio; por destrucción del complejo, acidulando con ClH, con lo que reprecipitará el sulfato de bario (1).

(1) S. ARRIBAS, M. L. ALVAREZ y R. MORO.—*Anal. Real. Soc. Esp. F. y Q.* LVII (B). 581 (1961), modificado.

ESQUEMA DEL GRUPO CUARTO

Problema + $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.—Calentar.—Centrifugar.



Procedimiento.—1. Al líquido procedente de separar el grupo anterior, añadir 10 gotas de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, calentar a ebullición a fuego directo y dejar luego al baño de agua durante cinco minutos por lo menos. El bario precipita enseguida; el estroncio y el plomo tardan en precipitar. El calcio puede no hacerlo. Centrifugar y descargar el líquido que se reserva para el grupo quinto.

2.—Tratar el precipitado dos minutos por un ml de agua fría. Centrifugar. Descargar el líquido, alcalinizar éste con gotas de amoníaco, añadir cinco gotas de oxalato amónico saturado y calentar. Precipitado blanco de oxalato cálcico.

3. Tratar el residuo por un ml de solución de AEDT al 5 por 100 (1). Calentar suavemente un poco. Centrifugar. Extraer el líquido y dividir en dos partes. A una de ellas añadir hidróxido amónico hasta alcalinidad y dos gotas de sulfuro sódico. Precipitado negro, indica **plomo**. (Un ligero precipitado pardo puede ser debido a bismuto que por haber lavado mal el precipitado, ha quedado retenido y llegado hasta aquí) (2).

A la otra parte, añadir gotas de sulfúrico diluido y calentar. Precipitado blanco pulverulento, denso, de sulfato de **plomo**. (Un precipitado blanco, en agujas, que tarda en aparecer y en sedimentar, puede ser debido al ácido del AEDT, YH_4 . Generalmente ocurre ésto cuando se añade un exceso de ácido).

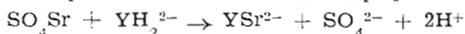
4. Tratar el residuo por 10 gotas de AEDT al 5 por 100, una gota de indicador (3) y gotas de **NaOH 0,05N** hasta color verde, sin añadir una sola gota de exceso. Calentar cinco minutos al baño de agua. Si se pone violeta al calentar, es señal de que existe estroncio y hay que añadir más hidróxido hasta justa recuperación del color verde (4). Centrifugar. Dividir el centrifugado en dos partes a) y b).

(1) Esta solución tiene un $\text{pH} = 4.5$, que es adecuado para que el AEDT disuelva al SO_4Pb y no a los sulfatos de estroncio y de bario.

(2) El bismuto, cuando se encuentra en gran concentración, coprecipita frecuentemente. El ensayo que se verifica con el resto de la solución puede resolver la duda en caso de que la haya. También puede reconocerse el plomo en el precipitado de sulfuros de la manera siguiente: Centrifugar el precipitado, descargar el líquido, añadir sobre el precipitado tres gotas de agua y tres de ácido nítrico concentrado. Hervir. Se disuelven los sulfuros y, si acaso, aparecerá una pequeña costra de azufre que se separa si estorba. Añadir ahora una gota de ácido sulfúrico concentrado. Hervir hasta que aparezcan humos de SO_3 y diluir cuidadosamente con cinco gotas de agua. Precipita ahora el sulfato de plomo y no el de bismuto.

(3) El indicador es una mezcla de volúmenes iguales de soluciones alcohólicas de rojo de metilo al 0,2 por 100 y azul de metileno al 0,1 por 100. Este indicador pasa del color violeta rojizo que tiene a pH inferior a 5,2 a color azul sucio a pH 5,4 y a verde a pH 5,6.

(4) El retorno del color violeta obedece al incremento de la acidez por desplazamiento de protones al formarse el complejo:



No debe añadirse un exceso de NaOH porque podría disolverse algo de sulfato de bario, dando luego reacciones falsamente positivas para estroncio.

a) Añadir SO_4H_2 2N hasta color violeta y calentar. Precipitado blanco indica estroncio. Cuando hay pequeña cantidad, aparece turbidez que no se aprecia bien sobre el fondo violeta de la solución. En este caso, centrifugar para apreciar el precipitado formado.

b) Añadir cinco gotas de la solución de SO_4Cd saturado y calentar. Precipitado o turbidez blanca en presencia de **estroncio**.

5. Un residuo será de sulfato de bario, o bien de sulfato de estroncio no extraído en 4, o mezcla de ambos, si bien la cantidad de sulfato de estroncio será siempre pequeña, en caso de que quede algo. Se adicionan cuatro gotas de hidróxido amónico concentrado y medio ml de AEDT al 5 por 100. Se calienta al baño de agua hasta disolución del precipitado, adicionando más amoníaco y AEDT si el precipitado es abundante y tarda en disolverse. Dividir la disolución en dos partes: a) y b).

Parte a) Se añade CIH diluído justo hasta acidez. No calentar. Precipitado blanco, sedoso, de sulfato de bario.

Aquí es preferible acidular con clorhídrico en lugar de sulfúrico, y no añadir exceso de ácido ni calentar, con lo que se evita una posible precipitación de sulfato de estroncio en el caso de que haya quedado algo del mismo sin disolver en el punto 4.

Parte b) Se añaden cuatro gotas de cromato potásico 0,5N y varias de cloruro cálcico seis normal. Precipitado amarillo, confirma el **bario**.

GRUPO QUINTO O DE LOS HIDROXIDOS

Cationes.— Fe^{3+} amarillo rojizo; Cr^{3+} verde oscuro, verde grisáceo o verde violáceo; Bi^{3+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} (lantánidos), Th^{4+} , Ti^{4+} y Zr^{4+} , todos ellos incoloros.

Fundamento de la investigación.—En presencia de sales amónicas y con hidróxido amónico en ligero exceso, precipitan los cationes de este grupo al estado de hidróxidos, separándose así de los que forman complejos amoniacales estables o de aquellos cuyo hidróxido no es bastante insoluble y su producto de solubilidad no se alcanza por la disminución en la concentración de OH^- originada por la presencia de abundante catión amonio (efecto de ión común).

El Mn^{2+} , en principio, no precipita en estas condiciones, pero debido al incremento del poder reductor del sistema $\text{Mn}^{4+} / \text{Mn}^{2+}$ en medio alcalino, el oxígeno atmosférico va oxidando gradualmente al Mn^{2+} originando la precipitación parcial de ácido manganoso o de manganitos diversos, particularmente si la precipitación y centrifugación se hace lentamente.

Debido al carácter gelatinoso de algunos hidróxidos de este grupo (los de hierro, aluminio y cromo principalmente), y también a la tendencia que tiene el ácido manganoso de formar manganatos de cinc y de calcio insolubles en medio amoniacal, pueden quedar retenidas aquí cantidades notables de cationes del sexto grupo, en especial Mn y Co, que conviene recuperar, disolviendo el precipitado en CIH y efectuando una reprecipitación.

Asimismo, si la separación de los aniones con carbonato sódico no ha sido correcta, pueden precipitar aquí arseniatos, teluratos o fosfatos de calcio y magnesio, principalmente, en pequeña cantidad. Este hecho está previsto, y en las reacciones de identificación se hace la correspondiente salvedad en caso de que puedan interferir.

No es conveniente adicionar un exceso grande de hidróxido amónico porque el cromo tiene tendencia a dar complejos amoniacaes de color malva, y el hidróxido de aluminio podría peptizarse. Una suave calefacción, después de la adición del amoniaco, evita, en general, estos inconvenientes contribuyendo a flocular los precipitados y eliminando todo exceso de amoniaco.

El precipitado de hidróxidos se disuelve en CIH y en porciones independientes de la solución se identifican la mayoría de los cationes.

El reconocimiento del aluminio y del berilio exige una separación previa porque sus reacciones pueden ser interferidas por los restantes. Esta separación se logra aprovechando el carácter anfótero acusado del $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$; basta tratar con ligero exceso de NaOH para que se forme aluminato y berilato y en esta solución se reconoce el aluminio y el berilio escogiendo las oportunas reacciones de identificación.

Igualmente Ce^{3+} (lantánidos) exigen una previa separación por precipitación con ácido oxálico de los oxalatos correspondientes, con el que también precipita el torio.

La materia orgánica y los aniones que puedan impedir la precipitación de algunos hidróxidos (fluoruros) o que formen sales insolubles en medio amoniacal con algunos cationes del grupo sexto (fluoruros, fosfatos, arseniatos, etc.) han sido ya eliminados en la preparación del problema o en el tratamiento con carbonato sódico y hasta aquí, si acaso, llegarán pequeñas cantidades que no perturban la correcta separación.

Precipitado: Hidróxidos de: Fe (pardo rojizo); Cr (verde grisáceo); Bi. Be. Al. Ce (III), (lantánidos), Th, Zr y Ti (blancos).
 Se disuelve en ClH 2N y en porciones independientes de esta solución se identifican los cationes.

Solución: Grupo 6.º

1 Hierro	2 Bismuto	3 Cromo (III)	4 Berilio	5 Aluminio	6 Cerio (III)	7 Torio
a) Ppdo. azul con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ b) Color rojo con SCNK .	a) Ppdo. rojo naranja con yodo cincónico. b) Reducción a Bi (negro) con estannito.	a) Con AEDT color violeta. b) Con NaOH y H_2O_2 color amarillo; más ClH más H_2O_2 color azul fugaz.	a) Color azul con quinizarina en medio alcalino. b) Fluorescencia verde con morina en medio alcalino.	a) Laca rosada con aluminón b) Fluorescencia verde con morina en medio acético.	Precipitado amarillo de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ por oxidación con H_2O_2 en medio alcalino.	Color violeta con arsenazo.

8 Titanio	9 Circonio
a) Con H_2O_2 , color amarillo rojizo. b) Con ácido cromotrópico, mancha pardo rojiza sobre papel de filtro.	a) Mancha marrón o parda sobre papel de filtro, con p-dimetilamino - azofenilarsónico en medio clorhidrico. b) Laca violeta con alizarina S. en medio clorhidrico.

Procedimiento.—1. Al líquido procedente del grupo cuarto se añade, poco a poco y agitando, hidróxido amónico concentrado hasta que el líquido tenga olor a amoníaco después de agitar, más un exceso de cinco gotas (1). Calentar al baño de agua no más de dos minutos. Una calefacción excesiva, o de mucha duración puede eliminar el exceso de amoníaco necesario para la formación de complejos.

Descargar el líquido y guardarle en un tubo tapado etiquetado "Grupo sexto".

Centrifugar. Disolver el precipitado en la menor cantidad posible de $\text{ClH } 2\text{N}$, (2) añadir gotas de una sal amónica (cloruro o nitrato) y repetir la precipitación con amoníaco. Centrifugar. Añadir el líquido al que se obtuvo antes para el grupo sexto.

2. Se lava el precipitado con agua caliente a la que se añade una gota de hidróxido amónico diluido. Se trata el precipitado por 3 ml de $\text{ClH } 2\text{N}$ calentando para ayudar a la disolución (3). En esta disolución clorhídrica se identifican los cationes de este grupo.

(1) Al llegar a este grupo el problema tiene ya suficiente cantidad de sales amónicas (nitrato amónico adicionado en el grupo segundo y sulfato amónico en el cuarto); pero si no hubo necesidad de separar esos grupos debe adicionarse aquí un poco de cloruro amónico sólido antes de añadir el hidróxido amónico.

Las sales amónicas tienen las siguientes finalidades: a) disminuir, por efecto de ión común, la concentración de OH^- y evitar que precipiten aquí algunos hidróxidos de cationes del grupo siguiente; b) formar con el NH_4OH una solución reguladora de pH adecuado para la precipitación de los hidróxidos de este grupo; c) servir de electrolito flocculante de los hidróxidos que tienden a peptizarse; d) ayudar a la disolución de las posibles sales amido-mercúricas que pudieran precipitar aquí.

(2) Si el precipitado tiene color pardo. (manganeso o cobalto retenidos), conviene añadir una gota de H_2O_2 , después de adicionar el ClH , para disolver mejor el precipitado.

(3) Si ahora quedase un residuo pardo insoluble (manganeso, cobalto), no conviene disolverle por adición de H_2O_2 , como se hizo en la "reprecipitación", sino separarle por centrifugación e identificar en el precipitado, cobalto y manganeso por las perlas de borax (azul) y de carbonato sódico más nitrato sódico (verde), respectivamente

I. HIERRO (Férrico)

Fundamento.—Del ensayo a) Formación de un precipitado de ferrocianuro férrico (azul de Prusia) por tratamiento con ferrocianuro potásico.

Del ensayo b) Color rojo intenso del complejo $(\text{SCN})_6\text{Fe}^{3+}$, por adición de exceso de SCNK.

Procedimiento.—**Ensayo a)** A dos gotas de la solución, en placa, se añade una de ferrocianuro potásico 2N. Precipitado azul oscuro. Reacción segura y sensible.

El Ti^{4+} da un precipitado pardo y el Th^{4+} blanco, que no interfieren.

Ensayo b) A dos gotas de la solución añadir cuatro de SCNK 0,5N. Color rojo oscuro. Reacción segura.

El Bi^{3+} origina un complejo de color amarillo, y el Ti^{4+} , amarillo naranja, que no perturban.

Los colores azul y rojo deben ser intensos. Una débil tonalidad azul verdosa, o un ligero color rojo rosado no son reacciones positivas, y a lo sumo, indicarán indicios del catión, que muy bien pueden proceder de las impurezas de los reactivos.

2. BISMUTO

Fundamento.—Del ensayo a) Formación de un precipitado rojo naranja de fórmula $\text{I}_3\text{Bi} \cdot \text{B} \cdot \text{IH}$, en la que B representa el alcaloide cinconina, cuando se trata el problema con reactivo yodocíncónico (solución de yoduro potásico y cinconina) (1).

Del ensayo b) Reducción a bismuto metálico, negro, por el estannito sódico.

(1) Un gramo de cinconina se disuelve en 100 ml de agua ligeramente acidulada con nítrico, en caliente. Después de enfriar se añaden dos gramos de yoduro potásico.

Procedimiento.—Ensayo a). A dos gotas del reactivo yodocincónico, depositadas en placa, añadir una de la disolución. Precipitado naranja.

Si hay Fe^{3+} puede dar color rojizo por liberación de yodo. En este caso añadir un poco de fluoruro sódico antes de adicionar el problema. Si ha quedado aquí mercurio puede originar precipitado rojo de I_2Hg que se disuelve totalmente en ligero exceso de reactivo. Un color amarillo claro (presencia anómala de Pb^{2+} o Sn^{4+}) no es reacción positiva.

El ensayo es bueno y seguro.

Ensayo b) En la depresión de una placa se ponen dos gotas de $\text{Cl}_2\text{Sn N}$ (comprobar que, efectivamente, el estaño es divalente porque precipita con Cl_2Hg) y después las suficientes de NaOH 2N para disolver el precipitado de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ que inicialmente se forma. Comprobar que la solución queda alcalina. Añadir ahora una gota de solución y agitar. Precipitado negro. Si ha quedado mercurio en este grupo dará la misma reacción. El ensayo es bueno (1).

3. CROMO III

Fundamento.—Del ensayo a) Formación del complejo YCr^- , en medio ácido, de color violeta intenso al calentar, tratando con AEDT.

Del ensayo b) Formación de cromato alcalino por la acción del H_2O_2 en presencia de NaOH y reconocimiento del cromato con el mismo H_2O_2 en medio ácido.

(1) Cuando existe mucho telurio (grupo primero) pueden llegar hasta aquí pequeñas cantidades del mismo que perturban seriamente el ensayo a) y dan también precipitado negro con el b).

Si se ha encontrado telurio en el grupo primero conviene precipitarle previamente aquí añadiendo a la toma de muestra del grupo 5.º, gotas de cloruro estannoso hasta precipitación total del telurio (precipitado negro). Se centrifuga y en el líquido claro se verifican los ensayos a) y b) como antes.

Procedimiento.—Ensayo a) A tres gotas de la solución se añaden seis de AEDT al 5 por 100 y se calienta al baño de agua. Color violeta que se intensifica con el tiempo. Reacción buena y segura.

Ensayo b) A cuatro gotas de la solución añadir otras de hidróxido sódico 2N hasta reacción alcalina, más dos gotas de peróxido de hidrógeno al 3 por 100. Hervir. Centrifugar. Si hay cromo, el líquido será amarillo. Se comprueba el cromo añadiendo gotas de esta solución amarilla sobre una mezcla de cinco gotas de ácido sulfúrico diluido, una gota de peróxido de hidrógeno y diez de éter, agitar. Color azul en el éter.

Léase lo dicho acerca de estas reacciones en el núm. 1 del grupo primero.

4. BERILIO

Se practican las mismas reacciones con quinalizarina y morina que las consignadas en el núm. 16 del grupo primero, previa separación del berilio como berilato.

Procedimiento.—A cinco gotas de la solución se añaden otras de hidróxido sódico 2N hasta reacción alcalina, más tres gotas en exceso. (Si posteriormente se va a reconocer aluminio, conviene obtener un poco más de disolución alcalina). Hervir suavemente, para que, si hay cromo, reprecipite $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Centrifugar.

Ensayo a) Sobre un tubo de ensayo que contiene un ml del reactivo quinalizarina, al 0,05 por 100 en NaOH 0,1N, añadir gotas del líquido claro. Si hay berilio, el color violeta de la quinalizarina vira al azul. Reacción excelente.

Ensayo b) A dos gotas del líquido centrifugado, añadir dos de morina (Solución en etanol al 0,02 por 100). Fluorescencia verde ya visible a la luz diurna y más acentuada a la ultravioleta.

5. ALUMINIO

Se realizan las mismas reacciones con aluminón y morina cuyo fundamento se ha expuesto en el número 17 del grupo primero. Previamente hay que separarle por tratamiento con exceso de hidróxido sódico, si es que no se efectuó ya esta separación para la identificación del berilio.

Procedimiento.—A cinco gotas de la solución añadir otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina más tres gotas en exceso. Hervir suavemente para que el posible cromito azul, que haya podido formarse, reprecipite $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Centrifugar. Dividir en dos partes el líquido claro e incoloro para efectuar los ensayos a) y b).

Ensayo a) Añadir a una parte dos gotas de aluminón (solución acuosa al 0,1 por 100) y luego ácido acético hasta reacción débilmente ácida, y posteriormente hidróxido amónico 2N hasta neutralidad o reacción alcalina débil. Calentar al baño de agua. Precipitado rosado.

Ensayo b) A la otra parte, añadir ácido acético hasta acidez y otras dos de morina. Fluorescencia verde que se acentúa observando con luz ultravioleta. El berilio no perturba esta reacción, ya que su fluorescencia no tienen lugar en medio ácido.

El circonio y el berilio perturban la reacción del aluminón. El primero precipita por la adición de NaOH. En presencia del segundo, ha de hacerse la reacción de la morina.

Ambas reacciones son muy buenas y sensibles, por lo que unos resultados débiles deben achacarse a impurezas de los reactivos.

6 y 7 CERIO (III) (Lantánidos) y TORIO (IV) (1).

Ensayo previo.—A tres gotas de la solución clorhídrica se añaden tres de agua. Si aparece turbidez, lo que puede ocurrir

(1) Aunque inicialmente el problema contuviese Ce(IV) al llegar a este grupo se ha reducido ya a Ce(III).

cuando hay mucho bismuto (hidrólisis), se añaden las gotas justas de ClH diluído hasta obtener un líquido claro.

Se adicionan ahora cuatro gotas de solución saturada de ácido oxálico y se calienta. Un precipitado blanco indica la existencia de cerio (o lantánidos) y torio. El circonio puede precipitar al principio, pero el precipitado se disuelve al añadir más oxálico y calentar.

Si la reacción es negativa, no existen elementos del grupo de los lantánidos ni torio.

En caso positivo, tiene interés analítico el reconocimiento del cerio y del torio.

CERIO

Fundamento.—Formación del $Ce(OH)_4$, amarillo pardo, en medio alcalino, por oxidación con peróxido de hidrógeno.

Procedimiento.—Se centrifuga el precipitado de oxalatos; se desprecia el líquido y se lava el precipitado una vez con agua caliente. Se añade sobre el precipitado medio ml de ClH 2N y se calienta. Se disolverá el oxalato de cerio, permaneciendo insoluble el de torio. Se centrifuga si ha lugar.

A la solución clorhídrica, se añaden tres gotas de peróxido de hidrógeno e hidróxido amónico 2N hasta alcalinidad. Se calienta suavemente. Aparece un precipitado amarillo rojizo, coposo, si hay cerio.

No hay interferencias.

TORIO

Este catión es preferible reconocerle directamente en la solución clorhídrica del precipitado del grupo quinto.

Fundamento.—Formación de un color violeta del complejo del torio con arsenazo (1).

(1) J. S. FRITZ y E. C. BRADFORD.—*Anal. Chem.* 30, 1021 (1958) (modificado).

Procedimiento.—Sobre un papel de filtro se pone una gota de la solución clorhídrica del grupo quinto y encima otra del reactivo (solución acuosa al 0,01 por 100). Aparece una mancha de color violeta fuerte.

El circonio origina una mancha de color violáceo que pasa a rojo al añadir una gota de hidróxido amónico 2N, mientras que el violeta del torio se intensifica.

La reacción es excelente, sensible y específica en este grupo.

Muchos aniones perturban esta reacción, pero han sido ya separados al tratar con carbonato sódico. Por esta razón este ensayo no puede efectuarse para identificar el torio en el grupo primero.

8. TITANIO

Se verifican las mismas reacciones con H_2O_2 y con ácido cromotrópico consignadas en el núm. 3 del grupo segundo.

Procedimiento.—**Ensayo a)** A tres gotas de la solución se añaden dos de peróxido de hidrógeno al 3 por 100. Color amarillo naranja.

La presencia de Fe^{3+} puede perturbar la apreciación del color; en este caso, añadir antes dos gotas de ácido fosfórico concentrado para enmascarar el Fe^{3+} . Si el color del cromo impide la observación del color amarillo naranja, se separa previamente aquél tratando las tres gotas por otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina, dos de H_2O_2 y hervir. Se forma cromato alcalino, soluble, que se separa por centrifugación. El precipitado, que contiene todo el titanio, se disuelve en sulfúrico y en la solución se verifica la reacción con peróxido de hidrógeno.

Cuando ha quedado vanadio en el precipitado de carbonatos puede llegar hasta aquí dando el mismo color. Añadiendo un poco de FNa, el color amarillo rojizo del titanio desaparece permaneciendo el debido al vanadio.

En presencia de vanadio, se realiza el siguiente ensayo b):

Ensayo b) A una gota del problema sobre papel de filtro, se añade otra de ácido cromotrópico (solución acuosa al 5 por 100). Color pardo rojizo que se acentúa con el tiempo.

El vanadio dará, a lo sumo, color amarillo o amarillo pardusco si su concentración es grande. El catión férrico origina color verde intenso que puede perturbar y el uranilo, color pardo. En este caso, se mezclan, en un tubo de centrífuga, dos gotas del problema con una de cloruro estannoso y se calienta suavemente para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} y el posible U^{6+} (un poco puede llegar hasta aquí) a U^{4+} . Se centrifuga, y sobre el líquido claro se realiza el ensayo con ácido cromotrópico sobre papel de filtro.

9. CIRCONIO

Se realizan las mismas reacciones con p-dimetilaminoazofenil-arsónico y alizarina S, cuyo fundamento se ha expuesto en el núm. 21 del grupo primero.

Procedimiento.—Ensayo a) Sobre papel de filtro se deposita una gota de reactivo (solución al 0,1 por 100 en etanol que contiene 5 ml de ClH concentrado) dejando estar hasta que se seque. Sobre la mancha roja añadir una gota de la solución del grupo quinto. Si hay circonio, aparece un color marrón o pardo que se destaca sobre el del reactivo.

La reacción es más sensible si ahora se lava con gotas de ClH 2N caliente. El color rojo del reactivo desaparece, permaneciendo la mancha parda debida al circonio.

El titanio da una reacción parecida. En su presencia, se deposita una gota de la solución clorhídrica del grupo quinto en una placa de gotas, se añade otra de ClH concentrado y otra de peróxido de hidrógeno al 30 por 100. Se agita la mezcla y una gota de la misma es la que se deposita sobre el papel reactivo. El compuesto peroxidado del titanio formado es inactivo frente al reactivo del circonio.

La reacción es muy sensible.

Ensayo b) Sobre una placa de gotas, se disponen dos de la solución clorhídrica de este grupo y otras dos de agua. Añadir ahora una gota del reactivo (solución acuosa al 1 por 100 de alizarina S). Color o precipitado rojo violáceo, que no desaparece por adición de una gota de ClH concentrado pero que se destruye, quedando la solución amarilla, por adición de fluoruro sódico.

También esta reacción es muy sensible, aunque menos que la del ensayo anterior.

GRUPO SEXTO O DE LOS COMPLEJOS AMONIACALES

Cationes.— $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, azul intenso; $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, azul más claro; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, rojizo; $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, Mn^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} , incoloros. (Se, Te).

Puede tener el líquido de este grupo ligero color violáceo debido a pequeñas cantidades de cromo en forma de complejos aminados cuando la cantidad de este catión es grande o se añadió gran exceso de hidróxido amónico.

Fundamento de la investigación.—Los cationes de este grupo se reconocen en porciones independientes del líquido amoniacal mediante reacciones escogidas para no ser mutuamente interferidas. Debe seguirse el orden que se consigna en la identificación para saber qué precauciones se han de tomar cuando un catión puede perturbar reacciones posteriores.

Los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} exigen una previa separación con PO_4HNa_2 ; con este reactivo, en frío y en medio amoniacal, sólo precipitan los dos cationes citados, una vez separado el manganeso. El precipitado de fosfatos obtenido se disuelve en acético 2N y en una parte de la solución se identifica el Ca^{2+} por el precipitado obtenido con oxalato amónico, y en la otra el Mg^{2+} por sus reactivos, amarillo de titanio y magnesón. Concentraciones grandes de calcio pueden interferir en los ensayos del magnesio, en cuyo caso se verifican éstos en el líquido procedente de filtrar el oxalato cálcico.

Cuando existe manganeso abundante, el líquido de este grupo suele enturbiarse por su permanencia en el laboratorio, dando, incluso, precipitados pardos. Esto no es obstáculo para su análisis, ya que, precisamente, se empieza éste precipitando el manganeso y separándole de toda la disolución para evitar posteriores interferencias.

En el esquema siguiente se resumen los ensayos.

ESQUEMA DEL GRUPO SEXTO

En porciones independientes de la solución para este grupo se identifican los cationes según el siguiente orden

<p>1 Manganeso</p> <p>Precipitación de MnO_3 (pardo) con H_2O_2 y comprobación del Mn en el precipitado por:</p> <p>a) Color azul con benecidina.</p> <p>b) Color violeta con C_2O_4 HK.</p> <p>Precipitar el Mn de todo el líquido.</p>	<p>2 Cobre</p> <p>a) Precipitado pardo rojizo con ferrrocianuro potásico.</p> <p>b) Mancha verde sobre papel con cuprón.</p>	<p>3 Cobalto</p> <p>a) Color violeta con AEDT.</p> <p>b) Color azul con SCNK y etanol.</p>	<p>4 Níquel</p> <p>a) Precipitado rojoso con dimetilglicoxima en medio amoniacal.</p>	<p>5 Paladio</p> <p>Precipitado amarillo con sulfuro sódico, en medio conveniente para evitar interferencias.</p>	<p>6 Cadmio</p>
---	--	--	---	---	-----------------

<p>7 Mercurio (II)</p> <p>Precipitación elemental negra, con estannito.</p>	<p>8 Cinc</p> <p>a) Precipitado violeta con mercuritiocianato y Cu(II).</p> <p>b) Precipitado azul con ferrocianuro potásico y p-fenitidina.</p>	<p>9 y 10 Calcio y Magnesio</p> <p>Separación por precipitación con FO_4HNa_3. Disolución en acético y reconocimiento en la solución:</p> <p>a) Calcio con oxalato amónico (precipitado blanco).</p> <p>b) Magnesio con magnésion (laca azul) o amarrillo de titano (laca rojiza).</p>	<p>11 Selenio</p> <p>Precipitado rojo con IK de Selenio elemental.</p>	<p>12 Teluro</p> <p>Reducción a Te (negro) por el SO_3Na_2, a partir del complejo yodurado.</p>
---	--	---	--	--

1. MANGANESO

Se sospecha su existencia por el enturbiamiento pardo del líquido de este grupo.

Fundamento.—Precipitación de MnO_2 o Mn_2O_3 (negro pardusco) por oxidación con H_2O_2 y comprobación del manganeso en el precipitado por las siguientes reacciones: a) Oxidación de la bencidina a la forma semiquinona, azul verdosa, por el manganeso tetravalente.

b) Disolución del precipitado en bioxalato potásico, formando el complejo $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ de color violeta.

Procedimiento.—Añadir tres gotas de peróxido de hidrógeno al 3 por 100 al líquido reservado para este grupo. Calentar suavemente, poco tiempo. El manganeso dará un precipitado pardo negruzco. Si hay cobalto, el líquido cambia de color amarillo rojizo a rojo violáceo. Centrifugar. Guardar el líquido para reconocer los demás cationes del grupo. Lavar bien el precipitado con agua caliente.

a) Tomar un poco del precipitado con un agitador y ponerlo sobre un papel de filtro. Añadir una gota de solución acética de bencina. Color azul verdoso. Buena reacción (1).

b) Al resto del precipitado, añadir medio ml de solución saturada de bioxalato potásico. Agitar y dejar estar sin calentar. Lentamente el precipitado de manganeso se disuelve dando color violeta rosado. Reacción excelente y más segura que la anterior.

2. COBRE

El color azul intenso de la solución es suficiente prueba de su existencia, salvo en el caso de que haya níquel cuyo complejo amoniacal es parecido.

Se confirma con los ensayos a) y b).

(1) La bencina se prepara disolviendo 0.05 g de la base, o del clorhidrato, en 10 ml de ácido acético concentrado y diluyendo con agua a 100 ml.

Fundamento.—Ensayo a) Precipitación del ferrocianuro cúprico, pardo-rojizo, en medio acético.

Del ensayo b) Precipitado verde de un complejo interno con la α -benzoinoxima (cuprón).

Procedimiento.—**Ensayo a)** A dos gotas de la disolución se añade ácido acético hasta acidez y luego dos gotas de ferrocianuro potásico 2N. Precipitado rojizo.

El cobalto da color verde grisáceo; el níquel, verde; el cinc, blanco; el cadmio, blanco amarillento; el mercurio, blanco. Generalmente, el precipitado de cobre destaca sobre todos los demás. En caso de duda, centrifugar y añadir al precipitado gotas de amoníaco concentrado. Se disuelve el precipitado dando color azul.

Ensayo b) Sobre una tira de papel de filtro disponer una gota de cuprón (solución al 5 por 100 en etanol) y encima otra de la disolución. Mancha verde claro. Reacción muy buena.

3. COBALTO

Fundamento.—Ensayo a) Formación del complejo YCo^- de color violeta, en medio alcalino, con el AEDT.

Ensayo b) Color azul del complejo $Co(SCN)_4^{2-}$ con tiocianato potásico o amónico, en medio alcohólico o acetónico.

Procedimiento.—**Ensayo a)** A cinco gotas de la disolución se añaden diez de AEDT al 5 por 100 y dos de peróxido de hidrógeno al 3 por 100. Calentar al baño de agua unos minutos. Aparece primero un color azul que lentamente vira al violeta, cuya intensidad depende de la cantidad de cobalto.

El color azul del complejo amoniacal del cobre no interfiere porque casi se desvanece al adicionar el AEDT. Sin embargo, el azul del níquel se intensifica, pero no vira al violeta como lo hace el cobalto. El cromo no puede interferir aún cuando haya pasado hasta aquí porque el color violeta que origina con AEDT

solamente se forma en medio ácido. La reacción es muy segura si se tiene la precaución de que el medio esté siempre alcalino.

Ensayo b) Se acidulan con acético cuatro gotas de la disolución y se hierve. Añadir, poco a poco y agitando, esta mezcla sobre un volumen doble de otra preparada en el acto disolviendo unos cristales de SCNK en etanol o en acetona. Color azul o azul verdoso intenso.

Mucho cobre produce un color pardo oscuro que perturba la apreciación del azul. En este caso se calienta a ebullición. Desaparece el pardo del cobre y permanece el azul verdoso del cobalto. Buena reacción.

4. NIQUEL

Fundamento.—Precipitado rojo rosado con dimetilglioxima por formación de un complejo interno.

Procedimiento.—A una gota de la disolución en placa, añadir dos de dimetilglioxima (solución al 1 por 100 de etanol). Precipitado rojo rosado.

La reacción es sensible y segura.

El catión ferroso da un color rojo que perturba, pero dicho catión no puede encontrarse aquí puesto que ha sido oxidado en el grupo segundo al tratar con nítrico. El cobre y el cobalto dan coloraciones o precipitados pardos con el reactivo. En este caso, adicionar cuatro gotas de dimetilglioxima. El color rosado del níquel se destaca siempre, excepto cuando hay muy pequeñas cantidades del elemento frente a otras mucho mayores de los cationes interferentes. Aún en este caso extremo, es posible reconocer el níquel si el ensayo se efectúa sobre papel de filtro de la manera siguiente: se pone una gota del reactivo sobre el papel, se deja secar la mancha y encima se deposita otra del líquido. La mancha roja del níquel se destaca.

5. PALADIO

Fundamento.—Formación de un precipitado amarillo, de un complejo interno, con dimetilglioxima, en medio ácido débil.

Procedimiento.—A cinco gotas de la solución, se añade clorhídrico 2N hasta acidez, dos gotas de dimetilglioxima y se calienta. Precipitado amarillo. Reacción específica en este grupo. El níquel sólo precipita con este reactivo en medio alcalino.

6. CADMIO

Fundamento.—Precipitado de sulfuro de cadmio, amarillo. En presencia de cationes que den sulfuros negros (Cu, Co, Ni), Pd (pardo negro) se añade suficiente cianuro potásico para formar los respectivos complejos, que por ser más estables que el correspondiente del cadmio, no precipitan sulfuros. También el Hg^{2+} forma sulfuro negro, pero éste es soluble en exceso de sulfuro sódico formando una tiosal.

Procedimiento.—A cinco gotas de la disolución se añaden otras de CNK 0,5N hasta total decoloración. (Si la disolución es ya incolora no es necesaria la adición de CNK, salvo que exista paladio). Añadir ahora, gota a gota y agitando, diez gotas de SNa_2 al 20 por 100 de preparación reciente. Calentar al baño de agua. Precipitado amarillo.

Si hay Hg^{2+} , se origina con las primeras gotas de SNa_2 un precipitado negro, soluble en exceso de reactivo. Si ha llegado hasta aquí Sb, se obtendrán con las primeras adiciones de SNa_2 un color o turbidez amarilla rojiza que desaparece con más sulfuro. Si persiste un precipitado negro que no se disuelve en exceso de sulfuro es prueba de que no se añadió suficiente cianuro. Repetir, en este caso, el ensayo añadiendo más cantidad de cianuro potásico.

El cinc origina un precipitado blanco que no perturba.

En presencia de mucho cobre, que exige la adición de mucho CNK, puede aparecer un precipitado rojo cristalino de ácido rubeanhídrico $(\text{CSNH}_2)_2$ al añadir el sulfuro sódico, que se disuelve al calentar.

7. MERCURIO (Mercúrico)

Como ya se ha indicado, este catión puede pasar totalmente al grupo primero. Puede quedar parte en el grupo quinto si se ha añadido poco amoníaco, pocas sales amónicas o no se ha calentado lo suficiente.

Fundamento.—Es el mismo que el consignado en el número 18 del grupo primero.

Procedimiento.—En una depresión de una placa de gotas se añaden dos de cloruro estannoso y luego otras de hidróxido sódico 2N hasta que se disuelva el precipitado inicialmente formado y quede reacción alcalina (preparación del estannito). Se añaden ahora dos gotas de problema. Precipitado negro indica mercurio.

El telurio da también precipitado negro que interfiere y el paladio es reducido muy lentamente.

En presencia de estos elementos se modifica el ensayo como se ha dicho en el núm. 18 del grupo primero, de la siguiente manera: Se acidulan con CIH tres gotas de este grupo, sin añadir exceso de ácido; se añaden cuatro de IK 0,5N y haciendo caso omiso del precipitado que pueda aparecer, se añaden cuatro gotas de Cl_2Sn . Se centrifuga y con el líquido se procede como antes.

8. CINCO

Fundamento.—Del ensayo a) Precipitación de un mercuritiocianato mixto de cobre y cinc de color violeta, en medio ácido diluido.

Del ensayo b) Precipitado azul con ferricianuro potásico y p-fenitidina (proceso de oxiadsorción).

Procedimiento.—Ensayo a) A cuatro gotas de la solución, en tubo, se añaden en este orden, y no al revés, gotas de ácido sulfúrico 2N hasta acidez (comprobar que la mezcla queda ácida después de agitar!), una sola gota del reactivo A y cuatro del reactivo B de Montequi (1). Frotar las paredes del tubo con un agitador. Lentamente aparece un precipitado de violeta claro a violeta oscuro, casi negro, tanto más claro cuanto más cinc haya.

Hay que agitar un rato por la tendencia del precipitado a formar soluciones sobresaturadas. Si el líquido queda alcalino, se obtendrán precipitados blanco-amarillos de sales de mercurio del reactivo B (mercuritiocianato potásico).

Cuando el problema contiene cobre no es necesario añadir el reactivo A (sulfato de cobre). Si la cantidad de cobre es elevada, se obtiene un precipitado verde oscuro que perturba fuertemente. En este caso se procede como sigue:

A cuatro gotas de la solución se añaden otras de ácido sulfúrico diluído hasta acidez. Comprobar que queda ácido. Añadir cuatro gotas de SCNK y un cristal de sulfito sódico. Hervir. Separar el SCNCu precipitado. Al líquido claro se añaden los reactivos A y B de Montequi procediendo como antes se ha dicho.

En presencia de cobalto se obtiene un precipitado azul claro, el que ya se obtiene con cobalto sólo, si bien en ausencia de cinc el precipitado azul tarda en aparecer. Si hay cobalto, añadir a las cuatro gotas del problema una gota de peróxido de hidrógeno, agitar, acidular con sulfúrico y continuar como antes. El precipitado obtenido ahora, si hay cinc, será violeta azulado, muy distinto al que origina el cobalto solo.

En presencia de níquel, añadir doble cantidad de los reac-

(1) Reactivo A: Sulfato de cobre. 0.1 g.; agua. 100 ml.; ácido sulfúrico conc. 4 g.

Reactivo B: Cloruro mercúrico. 8 g.; tiocianato amónico. 9 g.; agua 100 ml.

tivos. Se obtiene un violeta sucio, más oscuro que en ausencia de níquel (1).

El paladio origina color amarillo naranja que puede perturbar la apreciación del color del precipitado. Centrifugar en este caso.

Esta reacción para el cinc puede ser muy buena si se siguen fielmente las indicaciones del procedimiento.

Ensayo b) A cuatro gotas de la solución, se añade sulfúrico 2N hasta que quede ácido, una gota de ferricianuro potásico al 2 por 100 y otra de p-fenitidina (solución alcohólica al 1 por 100). Precipitado azul.

Perturban cobre, cobalto, níquel, cadmio, mercurio y paladio que dan precipitados o coloraciones violáceas. La interferencia de los cinco primeros se evita tratando el problema, previamente eliminado el exceso de amoníaco, por NaOH hasta formar el cincato y precipitar los demás elementos perturbadores. El paladio se separa por precipitación con dimetilgloxima.

En presencia de alguno o de todos los elementos perturbadores citados conviene seguir el siguiente procedimiento:

Cinco gotas de la solución se hierven persistentemente para eliminar el exceso de amoníaco hasta que comience la preci-

(1) Con el reactivo B de Montequi pueden obtenerse los siguientes precipitados que pueden servir de orientación e incluso de identificación de los iones que precipitan:

Cu^{2+} solo, verde amarillento.

Co^{2+} sólo, azul que tarda en aparecer. Frotar con una varilla.

Zn^{2+} solo, blanco que tarda en aparecer y sólo en soluciones concentradas.

$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$, siendo la concentración de cobre igual o superior a la del cinc, color negro o verde oscuro. Si la concentración de Cu es mucho menor que la del cinc, color violeta claro o malva, o violeta oscuro.

$\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$, azul claro con precipitación rápida.

En medio muy concentrado también se pueden obtener:

Cd^{2+} solo, blanco.

$\text{Cd}^{2+} + \text{Co}^{2+}$, azul claro.

$\text{Mn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$; $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ y $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$, verde intenso o negro.

Operando en las condiciones que indica el procedimiento, el reconocimiento del cinc es seguro, salvo en el caso en que la solución sea excesivamente concentrada en cationes, en cuyo caso se obtendrán precipitados oscuros. Basta diluir antes de realizar el ensayo para que la identificación del cinc sea segura.

pitación. Se acidula con acético. Si hay paladio se añaden unas gotas de dimetilgloxima y se centrifuga el precipitado amarillo. Al líquido claro se adiciona hidróxido sódico 2N en ligero exceso. Se calienta a ebullición y se centrifuga el precipitado. A la disolución se añade una gota de p-fenitidina y otra de ferricianuro potásico y se acidula con sulfúrico. Precipitado azul. Reacción sensible.

9 y 10. CALCIO Y MAGNESIO

Fundamento.—Si se trata el líquido correspondiente a este grupo con fosfato sódico se precipitan los fosfatos de estos cationes. En el medio amoniacal en que se encuentra el problema y en frío, no pueden precipitar otros fosfatos una vez separado el Mn.

Se disuelve el precipitado de fosfatos en acético diluido. En una parte de la disolución se identifica el calcio por precipitación con oxalato amónico. Si la cantidad de calcio es abundante, conviene tratar toda la disolución acética con oxalato, ya que el calcio puede perturbar las reacciones del magnesio. En otra parte de la solución acética, o bien en la misma si hubo necesidad de separar el calcio, se identifica el magnesio por formación de lacas coloreadas, en medio alcalino, con los reactivos magnesón y amarillo de titanio.

Procedimiento.—A medio ml de la disolución amoniacal se añaden cinco gotas de fosfato disódico 1N. Se agita fuertemente (el precipitado de magnesio tiende a formar soluciones sobresaturadas). No calentar. Se centrifuga. Se desprecia el líquido y el precipitado se lava una vez con medio ml de agua a la que se han añadido dos gotas de amoníaco 2N (el agua sola disolverá parte del precipitado). Se disuelve el precipitado en medio ml de acético 2N, calentando si es necesario. Un posible residuo insoluble se desprecia. (A veces, cuando hay mucho calcio y magnesio, o ambos, puede quedar parte sin disolver, lo que no es obstáculo para su análisis).

Calcio.—A cinco gotas de la disolución se añaden otras cinco de oxalato amónico 0,5N y se calienta al baño de agua. Turbidez o precipitado blanco indica calcio.

Se comprueba separando el precipitado por centrifugación, disolviendo en clorhídrico y ensayando a la llama. Color rojo ladrillo.

Magnesio.—Se ponen tres gotas de la disolución acética en sendos tubitos de ensayo. A uno se añade una gota de amarillo de titanio y al otro, una de magnesón (1). Se añaden ahora gotas de NaOH 2N a cada uno de ellos hasta franca alcalinidad. Color o precipitado rojo vivo con amarillo de titanio, y color o precipitado azul claro con magnesón, comprueban el magnesio.

Si la cantidad de calcio es grande, puede perturbar, aunque los cambios de tonalidad no son tan acusados. En este caso, se practican las reacciones después de separar todo el calcio con oxalato.

El magnesón vira al violeta claro en medio alcalino. No debe confundirse este cambio de color con el franco color o precipitado azul cuando hay magnesio.

Los precipitados se hacen más visibles y las coloraciones más intensas si se calienta al baño maría. Las reacciones son muy buenas.

11. SELENIO

El selenio sólo se encontrará en este grupo si el problema original contenía reductores incompatibles con él en el medio alcalino proporcionado por el carbonato sódico. En caso contrario, pasará al grupo primero.

Fundamento.—Aparición de un precipitado rojo, de selenio elemental, con yoduro potásico, en medio clorhídrico diluído, es decir, el mismo que el efectuado en el grupo primero.

(1) Véase en el número 23 del grupo primero la preparación de los reactivos.

Procedimiento.—Se acidulan con clorhídrico 2N cuatro gotas de la solución y se añaden tres de yoduro potásico 0,5N. Precipitado rojo. Cobre, teluro y paladio dan color o precipitado rojo que puede inducir a error. Se añaden unas gotas de tiosulfato sódico. Todos los colores y precipitados rojos o pardos desaparecen, excepto el precipitado rojo del selenio.

Reacción muy buena.

12. TELURO

El teluro, lo mismo que el selenio, se encontrará en este grupo en presencia de reductores incompatibles al tratar con carbonatos sódico.

Fundamento.—Se verifica la misma reacción que la consignada en el grupo primero.

Procedimiento.—Se acidulan con ácido clorhídrico 2N cuatro gotas de disolución y se añaden tres de yoduro potásico 0,5N. Separar cualquier precipitado que aparezca. Añadir a la solución unos cristallitos de sulfito sódico. Calentar. Precipitado negro o coloración pardusca.

CACIONES QUE SE RECONOCEN DIRECTAMENTE DEL PROBLEMA.

Los cationes amonio y sodio se introducen en el transcurso de la sistemática (sodio en el grupo primero y amonio en el cuarto y quinto), por lo que es necesario su reconocimiento en el problema original.

Durante los procesos de separación de la marcha analítica, algunos iones pueden experimentar cambios en su número de oxidación, y, en ocasiones, es muy conveniente que el analista conozca cual es la valencia que originalmente tiene el elemento, lo que debe hacerse directamente del problema. Tal ocurre con el Cr(III y VI), As(III y V), Hg(I y II), Sn(II) y Fe(II), entre otros de menos interés.

Si el problema está precipitado, estos ensayos se llevan a efecto sobre el líquido claro, dejando sedimentar o filtrando los precipitados.

1. AMONIO

Este catión puede reconocerse ya en el tratamiento con carbonato sódico (pág. 19). Sin embargo, puede pasar desapercibido cuando existe en pequeña cantidad, lo que exige la acción de un álcali más fuerte (NaOH) que el carbonato sódico.

Fundamento.—Desprendimiento de amoníaco por acción de hidróxido sódico y reconocimiento del gas por su olor, reacción alcalina sobre papel indicador húmedo o color pardo sobre papel impregnado en solución de SO_4Mn y H_2O_2 .

Procedimiento.—Se ponen en un tubo de ensayo seis gotas del problema y diez de NaOH 2N; comprobar que la mezcla quede fuertemente alcalina, añadiendo más hidróxido si es necesario. Tapar el tubo con un tapón donde va montado un microfiltro conforme indica la figura de la pág. 32. En el vástago del microfiltro se dispone una capa muy suave de algodón para que retenga cualquier cantidad de líquido arrastrado o proyectado, y en su parte superior un trozo de papel indicador de pH humedecido, o bien un disco de papel de filtro humedecido con una solución preparada en el acto por mezcla de una gota de sulfato manganeso 2N y otra de peróxido de hidrógeno al 3 por 100.

Calentar suavemente. En presencia de amonio se liberará amoníaco que se caracteriza por su olor, porque el papel indicador señala reacción alcalina o porque origina una mancha pardo oscura sobre el papel de sulfato manganeso.

Pequeñas cantidades darán, sobre el papel de sulfato manganeso, un color pardo apenas perceptible. Se intensifica la sensibilidad si se añade sobre la posible mancha parda una gota de acetato de bencidina. Aparece un color verdoso.

Sólo los cianuros interfieren el ensayo cuando se hierve persistentemente la mezcla de problema más NaOH , ya que entonces puede el anión cianuro hidrolizarse originando amoníaco.

Se evita esta interferencia añadiendo al problema unas gotas de Cl_2Hg , que formará complejo estable con el CN^- , impidiendo la hidrólisis.

2. SODIO

Fundamento.—Del ensayo a) Precipitado amarillo de un acetato triple de uranilo, cinc y sodio, tratando el problema con el reactivo de Kolthoff (acetato doble de uranilo y cinc) (1).

Del ensayo b) Color amarillo de la llama.

Procedimiento.—**Ensayo a)** A dos gotas del problema claro, lo más neutro posible, neutralizando con amoníaco si está ácido o con clorhídrico si es alcalino y centrifugando el posible precipitado que se origine en la neutralización, se añaden diez del reactivo, agitando con una varilla de vidrio. Precipitado amarillo.

Ensayo b) Se evaporan a sequedad unas gotas del problema, se humedece el residuo con CIH 2N y se lleva a la llama del mechero con un hilo de platino.

Los compuestos de sodio dan un color amarillo intenso persistente. Reacción muy sensible.

Perturban los elementos que dan colores fuertes a la llama.

Observar el espectro en caso de duda. La raya amarilla del sodio, es específica.

3. CROMO (III y VI)

El catión Cr^{3+} puede oxidarse total o parcialmente a cromato en el tratamiento con carbonato sódico en presencia de peróxidos, persales, o simplemente catión Ag^+ . De otra parte, el Cr(VI) puede ser reducido a Cr^{3+} en la preparación del problema si hubo que tratar con H_2O_2 , o bien, si el problema era alcalino y coexiste

(1) El reactivo se prepara de la manera siguiente: 10 g. de acetato de uranilo se disuelven, calentando, en 6 g. de ácido acético al 30 por 100 y se diluye con agua hasta 50 ml. (solución A).

30 g. de acetato de cinc se disuelven, en caliente, en 3 c. de ácido acético al 30 por 100 diluyendo con agua a 50 ml. (solución B).

Se mezclan, en caliente, las disoluciones A y B. se añade una pizca de cloruro sódico en polvo, se agita y se deja reposar 24 horas antes de filtrar el precipitado formado.

con reductores compatibles con él en dicho medio alcalino (sulfito, yoduro, tiocianato, etc.), pero no en medio ácido, porque al acidular, se reducirá también a Cr^{3+} .

Se comprueban ambos estados de oxidación del cromo, directamente del problema original de la manera siguiente.

Cr^{3+} : El problema estará ácido y tendrá color verde oscuro, verde grisáceo o verde violáceo. Otros iones coloreados pueden enmascarar el color.

Fundamento.—Formación del complejo violeta YCr^- con AEDT.

Procedimiento.—A cuatro gotas del problema añadir medio ml de AEDT al 5 por 100 y calentar al baño de agua. Color violeta que se intensifica con el tiempo.

Si existen permanganatos son destruidos antes por el AEDT, apareciendo posteriormente el color violeta del cromo.

Perturban los dicromatos. En su presencia (ensayo siguiente) se neutraliza el problema con hidróxido amónico y se añade ácido acético 2N. No importa que quede algún precipitado insoluble; se añade ahora Cl_2Ba 2N hasta precipitación total. Se centrifuga y en el líquido claro se opera como antes.

Cr^{6+} (Cromato-dicromato).—En medio neutro o alcalino existirá cromato (amarillo); en medio ácido, dicromato (naranja).

En medio neutro o alcalino sólo puede existir Cr^{6+} y no Cr^{3+} . En este caso, se investiga el cromato conforme se ha dicho en el número 1 del grupo primero.

Si el problema es ácido, se identifica el dicromato, aún en presencia de Cr^{3+} por la reacción del H_2O_2 , ya descrita en el número 1 del grupo primero, por el siguiente procedimiento:

"Se ponen en un tubo tres gotas de peróxido de hidrógeno al 3 por 100, y 10 de éter. Se añade, poco a poco, gotas del problema ácido, y se agita. En presencia de dicromato, la capa etérea se tiñe de azul".

Si también hay permanganato, éste es reducido por el peróxido de hidrógeno antes que el dicromato.

4. ARSENICO (III y V)

Con la ebullición persistente con carbonato sódico el As(III) (arsenito) puede ser oxidado a As(V) (arseniato), por el Cu^{2+} , el ferricianuro o los complejos mercurícos, y el arseniato reducido a arsenito por el ferrocianuro.

El reconocimiento del grado de oxidación del arsénico en un problema original es muy sencillo cuando el arsénico está sólo o acompañado de iones que no perturben sus reacciones diferenciales, ya que éstas son varias y sensibles. He aquí algunas:

a) El arseniato es oxidante y libera yodo de los yoduros en medio suficientemente ácido, el arsenito es reductor y es oxidado por el yodo en medio alcalino de bicarbonato sódico. Perturban los oxidantes y reductores.

b) El nitrato de plata precipita arseniato de plata, pardo rojizo oscuro, en medio neutro; el arsenito, amarillo, también en medio neutro, ambos solubles en ácido nítrico y en amoníaco. Pueden interferir todos los iones que originen precipitados coloreados con Ag^+ .

c) Con molibdato amónico, en medio nítrico, precipitan el arseniato y no el arsenito. El fosfato precipita igual. De otra parte, como la reacción hay que efectuarla en caliente y en medio nítrico libre, este ácido puede oxidar el arsenito a arseniato, con lo que se pierde el carácter diferencial de la reacción.

d) La mixtura magnesia precipita el arseniato y no el arsenito; pero la reacción hay que efectuarla en medio amoniacal, lo que exige la previa separación del arseniato de los cationes con los que puede formar arseniatos insolubles en dicho medio amoniacal; es decir, un tratamiento con carbonato sódico, conforme se ha hecho en la obtención del líquido para el grupo primero.

Muchos iones precipitan con la mixtura magnesia por lo que es preciso el reconocimiento del arsénico en el precipitado conforme se dice en el núm. 6 del grupo primero.

e) El arsenito es reducido a arsenamina en medio alcalino fuerte por el aluminio; el arseniato no (Reacción b) del número 7 del grupo primero). En medio ácido, ambos producen ar-

senamina por la acción del cinc, pero en este medio ácido las interferencias son mayores.

En consecuencia, el problema de averiguar el grado de oxidación del arsénico puede ser difícil, en particular, cuando se trata de muestras complicadas con muchos iones.

En ausencia de iones que puedan oxidar o reducir al arsénico, en medio alcalino, el método mejor y el más sensible para identificar la valencia del arsénico, es el siguiente:

Se verifica el ensayo de reducción a arsenamina con aluminio, alcalinizando cinco gotas del problema con NaOH 2N y haciendo caso omiso del precipitado que se pueda formar con el hidróxido sódico, operando conforme se ha dicho en el número 7, ensayo b) del grupo primero. Reacción positiva indica arsenito, ya que el arseniato no es reducido en estas condiciones.

Se continúa la acción del aluminio hasta que la reacción resulte negativa (reducción de todo el arsenito). Se acidula con ClH el contenido del tubo, se añaden unos cristales de bisulfito sódico y se hierve. El As(V) es reducido a As(III). Se vuelve a alcalinizar con NaOH y se procede como antes. Reacción ahora positiva indica arsénico como **arseniato**.

5. MERCURIO (I y II)

Léase sobre estos cationes lo dicho en el n.º 18 del grupo 1.º y en los "Fundamentos" del grupo 3.º.

Mercurioso

Fundamento.—Precipitación del Cl_2Hg_2 y dismutación del precipitado por tratamiento con NH_4OH .

Procedimiento.—Cuatro gotas del problema se tratan por gotas de ClH 2N. Si no aparece precipitado blanco no hay mercurioso. Un precipitado blanco puede ser de cloruros de este catión, de plata, de plomo o de oxiclорuros de antimonio o bismuto. Centrifugar, descargar el líquido y al precipitado añadir una gota de NH_4OH 2N. Color negro intenso en presencia de Cl_2Hg_2 . Reac-

ción suficientemente sensible y no perturbada por otro catión en las condiciones del ensayo.

Mercúrico.

Fundamento.—Precipitación de Cl_2Hg_2 (blanco), Hg metálico (negro) o mezcla de ambos (gris) por la acción del cloruro estannoso, modificando convenientemente el ensayo en presencia de elementos perturbadores de manera análoga a como se ha dicho en el número 18 del grupo primero y en el 7 del grupo sexto.

Procedimiento.—A cuatro gotas del problema añadir otras de ClH 2N. Separar cualquier precipitado que pueda formarse (grupo tercero) y asegurarse que la precipitación ha sido total. Añadir ahora tres gotas de cloruro estannoso. Precipitado blanco sedoso, gris o negro indica mercúrico.

El oro y el telurio dan precipitado negro inmediatamente y el paladio con más lentitud. El selenio da precipitado rojo. Molibdatos, volframatos y vanadatos dan precipitados o coloraciones diversas si se calienta (ver pág. 24).

Estas interferencias se evitan operando de la siguiente manera: Cuatro gotas del problema se precipitan con ClH 2N como antes; al líquido claro se añade IK en exceso y luego cuatro gotas de cloruro estannoso. El mercúrico no precipita ahora pero sí los interferentes. Centrifugar. Al centrifugado añadir peróxido de hidrógeno y hervir hasta que se eliminen totalmente los vapores violeta de yodo. Añadir ahora más cloruro estannoso. Precipitado blanco sedoso, gris o negro, confirma el mercúrico.

Si el Hg^{2+} se encuentra en forma de complejo yodurado o de tiocianato, no precipita con el cloruro estannoso. En este caso (se habrá encontrado mercúrico en el grupo primero), se destruyen los complejos con H_2O_2 en medio ClH.

Véase en el núm. 18 del grupo primero los ensayos para el caso de que el Hg^{2+} se encuentre formando complejo.

6. ESTAÑO (II)

Sólo existirá en medio ácido, en el que es incompatible con Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Au, Te, Se, Pd que precipitarían. Se exceptúan los casos en los que el Hg^{2+} forma complejo con yoduro o tiocianato.

Fundamento.—Del ensayo a) Reducción del azul de metileno a la leucoforma incolora.

Del ensayo b) Precipitación con Cl_2Hg_2 (Reacción inversa a la del mercuríco).

Procedimiento.—**Ensayo a)** Sobre una gota del reactivo (Solución al 0,1 por 100 en CIH normal), en placa, añadir otra del problema ácido (el Sn^{2+} no es estable al aire en medio alcalino). Decoloración más o menos rápida, según la cantidad de Sn^{2+} .

La reacción es específica, pues aún cuando otros muchos reductores (Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , etc.), decoloran el reactivo, ninguno es estable al aire. Los demás cationes reductores estables al aire (Fe^{2+} , V^{4+} , U^{4+}), no actúan sobre el reactivo. En un medio ambiente cargado de SH_2 la reacción resultará siempre lentamente positiva.

En presencia de mucho cromo o de cationes coloreados, diluir previamente el problema.

En presencia de Sn^{2+} , los iones del hierro, arsénico, antimonio, vanadio, molibdeno, volframio y uranio, no pueden existir en su grado de valencia superior.

Ensayo b) A dos gotas de la solución se añaden dos de Cl_2Hg . Precipitado blanco, gris o negro si hay Sn^{2+} .

7. FERROSO

Fundamento.—Formación de dimetilglioximato ferroso, de color rojo.

Procedimiento.—A dos gotas del problema, añadir dos de dimetilglioxima y luego amoníaco 2N hasta alcalinidad débil. Color rojo intenso. Si con el amoníaco precipitan otros cationes que puedan interferir por su color, centrifugar. El líquido que sobre-

nada es de color rojo. Este color se debilita con el tiempo a causa de la oxidación del ión ferroso, en el complejo, en medio alcalino.

El níquel puede interferir por el color de su precipitado con el reactivo. En caso de que exista este catión, añadir un ligero exceso de reactivo y calentar. Centrifugar. Se deposita el precipitado rojo rosado del níquel y sobrenada el color rojo oscuro del complejo ferroso. Si la reacción resultara incierta, añadir al problema gotas de amoníaco hasta alcalinidad, cuatro de CNK 0,5N y, posteriormente, el reactivo. El níquel no precipita por formar complejo con el CNK.

RESUME

On propose une méthode analytique systématique de cations sans précipitation de sulfures, en employant, comme réactifs de séparation, le carbonate de sodium, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, le sulfate d'ammonium et l'hydroxide d'ammonium employés dans ce même ordre, résultant ainsi six groupes de cations: le soluble dans le carbonate de sodium, l'insoluble dans l'acide nitrique, celui des chlorures, celui des sulfates, celui des hydroxydes et celui des complexes ammoniacaux.

Dans chaque groupe on a choisi les réactions d'identification de telle sorte qu'autant que possible, d'autres séparations ne soient pas nécessaires.

En plus des cations d'investigation ordinaire, on a inclus les W(VI), Mo(VI), V(V), U(VI), Tl(I), Li(I), Be(II), Ce(III), Th(IV), Zr(IV), Ti(IV), Ge(IV), Au(III), Pt(IV), (Se y Te).

Le système a été essayé avec succes dans les laboratoires de la chaire et a des avantages non douteux sur la méthode classique du SH_2 , entre autres, le manque de gas toxique et la rapidité dans la manipulation.

QUIMICA DE LOS GASES NOBLES

POR

JOSE MANUEL PERTIERRA

Catedrático de Química Orgánica

Entre los descubrimientos de los últimos años, uno de los que ha causado más amplia sensación e interés entre los químicos, ha sido la preparación de compuestos de los llamados "gases inertes". Resulta realmente asombroso, la notable facilidad, con que son preparados compuestos fluorados de xenon de valencia normal estables. Como ha señalado Abelson (1) durante unos quince años, al menos, un millón de químicos de todo el mundo, han estado ciegos a la posible oportunidad de realizar este importante descubrimiento. "Todo lo que ellos necesitaban para arrinconar un dogma respetable y atrincherado, eran unas pocas horas de trabajo y un gérmen de escepticismo".

Ya desde el descubrimiento de los gases nobles, que en los próximos años, cumplirán su primer centenario, se mantuvo la opinión, de que estos elementos, eran incapaces de formar compuestos químicos normales y esta noción quedó sostenida por la teoría del octeto electrónico de valencia. Y la idea quedó aceptada posteriormente, ante el fallo de los pocos intentos serios de preparar compuestos químicos normales de dichos elementos (2). Sin embargo, la creencia de la invulnerabilidad de los gases nobles, fue destrozada con el descubrimiento del tetrafloruro de xenon (3). El tetrafloruro de xenon puede ser preparado muy

fácilmente y es muy estable a la temperatura ordinaria. Desde entonces más de 60 trabajos han sido publicados, acerca del aspecto experimental y teórico de la Química de estos elementos, algunos de los cuales son recogidos a continuación.

La observación fundamental inicial, fue realizada por Bartlett (4) (5) al estudiar la extraordinaria capacidad oxidante del gas, hexafluoruro del platino. Pudo oxidar el oxígeno molecular y el compuesto fue identificado como $O_2 [Pt F_6]$. Ya que el primer potencial de ionización del oxígeno molecular, 12,2 eV, es casi el mismo que el del xenon, dicho investigador estudió la posibilidad de aislar el compuesto análogo, conteniendo xenon oxidado y consiguió preparar el $Xe [Pt F_6]$ a la temperatura ordinaria. Continuando con este hecho inicial, Claassen observó que se consumía más de un mol de hexafluoruro por cada átomo de xenon, mientras que Bartlett admitía una combinación en la relación 1:1. En realidad el producto formado, era heterogeneo. Esto sugirió que el hexafluoruro actuaba, al menos en parte, como un agente de fluoración y que los fluoruros de xenon, debían haberse formado. De aquí la evolución de ideas, hacia el descubrimiento de la existencia de simples fluoruros de xenon. Esto hace posible integrar el grupo VIIIA, el de los elementos de los gases inertes o nobles, en la tabla periódica, los cuales han tenido una posición aislada durante tanto tiempo debido a su no reactividad, presumida, pero no comprobada.

Entre los gases nobles, los fluoruros de Xe, Rn y Kr, han sido ahora aislados y la presencia de oxifluoruros y un trióxido de xenon, ha sido también demostrada.

MÉTODOS DE PREPARACION Y PROPIEDADES QUIMICAS

Los diferentes métodos de preparación de los fluoruros de los gases nobles pueden clasificarse en cuatro grupos:

1.—Los procesos térmicos, que utilizan altas temperaturas y presiones, así como un exceso de fluor (2), (3), (6), (7), (8), (9), (10).

La relación de fluor a xenon puede variar, desde 4:1 a 20:1.

2.—Descargas eléctricas de alto voltaje. El tetrafluoruro de xenon ha sido preparado con los elementos en la relación $F:Xe = 2:1$, según este método. La presencia de XeF_2 ha sido también demostrada al alterar la relación de $F:Xe$ a 1:1. La ventaja de este método sobre el término, reside en que el proceso es continuo, cuantitativo y no requiere un exceso de fluor.

3.—Método que evita el empleo de fluor libre. Basado en la aplicación de descargas de elevado voltaje, a través del Xe en mezcla con el CF_4 . El compuesto formado principalmente es el XeF_2 (12).

4.—Técnica de aislamiento. El KrF_2 es termodinámicamente inestable. El único compuesto estable de Kr y F, es el KrF_4 . Aquel fluoruro ha sido preparado por el método 2) y aislado, así como identificado por Turner y Pimentel (13). Este método consiste en la fotólisis del fluor, suspendido en una mezcla sólida de argón y kriptón a la temperatura de $20^\circ K$, mantenida en un recipiente de Csl. Este medio de trabajo, recientemente desarrollado, hace posible la identificación de compuestos químicos de existencia transitoria. Entre los métodos para la identificación de compuestos inestables, la espectrometría de masas, ha jugado un importante papel. Por este medio, fue revelada por vez primera la presencia de XeF_2 y $XeOF_4$. (3) Otro método, aplica la técnica de la resonancia del spin electrónico a bajas temperaturas ($77^\circ K$) en cristalino XeF_4 irradiado con una fuente gamma del Co^{60} . (14). Especies con electrones impares; XeF es el compuesto identificado mediante esta técnica, la cual confirma las observaciones de las experiencias de fotólisis instantánea en mezclas de fluor y xenon.

La existencia de XeF_8 y XeF_6 ha sido también señalada, pero sin duda en el dominio de lo especulativo. La existencia de compuestos químicos del xenon que han sido confirmados comprende a: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeF y $XeOF_4$. Del kriptón los compuestos hasta ahora conocidos son: KrF_4 y KrF_2 .

Aunque la existencia de los fluoruros de radon, en especial el RnF_2 han sido ya demostrados (3) y (7), la preparación

de los mismos, exige dispositivos muy especiales, para la obtención de alguna cantidad de los mismos.

El único compuesto de xenon, que no contiene fluor es el XeO_3 . Es fuertemente explosivo y se forma por hidrólisis del XeF_6 (15). Su estructura ha sido determinada mediante rayos X hallándola pirámide trigonal similar a su análogo electrónico, el ion iodato. Sin embargo, la ausencia de cualquier enlace de hidrógeno, hace imposible la formulación HXeO_3 , aún considerando su similitud con el ácido iódico.

Las reacciones de hidrólisis de XeF_4 de XeF_6 son complejas y la naturaleza de los productos aún confusa. El producto sólido residuo de la hidrólisis detona por el calentamiento en vacío, por encima de $30\text{-}40^\circ\text{C}$ (16).

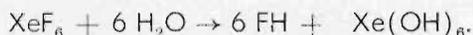
En soluciones ácidas, las especies más notables obtenidas a partir de XeF_6 o XeF_4 , después de la desproporcionación, parecen ser compuestos de xenon con el número de oxidación seis. Este número de oxidación, fue determinado con agentes reductores, tales como la valoración con el ion yoduro (17). En soluciones alcalinas, las especies predominantes obtenidas en la hidrólisis de XeF_6 , aparecen como contenido el xenon con el número de oxidación ocho.

En fluoruro de hidrógeno anhidro, el XeF_4 es solamente poco soluble sin reacción o ionización. Esto excluye cualquier mecanismo iónico en la hidrólisis del XeF_4 . Sin embargo, el XeF_2 es fácilmente soluble en FH anhidro, originándose una corta ionización, como había sido prevista con ayuda de cálculos de Mecánica Cuántica (18), que señalan la distribución de las cargas en el XeF_2 , muy parecida a compuestos iónicos y porque la solución de XeF_2 en disolventes de elevada constante dieléctrica debe ser solución iónica. El XeF_6 es muy soluble y sufre una amplia ionización.

La síntesis del XeF_4 por calentamiento de Xe y F mezclado a la temperatura de 400°C en un tubo de níquel cerrado, permite con los datos de presión y temperatura, conocer la temperatura mínima inicial de la combinación. Las mezclas gaseosas siguen la ley ideal de los gases hasta 300°K , comenzando entonces a

disminuir la presión. La disminución de la presión se hace muy intensa en la zona de 480 a 520°K, hasta que la disminución total es casi 2,5 veces la presión que existiría, caso de estar sólo el gas xenon. Aumentando suavemente la temperatura, se observa por encima de 560°K, que la velocidad de aumento de la presión, con la elevación de la temperatura, resulta anormalmente pequeña, lo que sugiere la disociación de una especie molecular. A casi 750°K, la curva presión —temperatura pasa por la zona correspondiente a una mezcla de F₂ y XeF₄. O sea, a 400°C gran parte del xenon parece existir en forma de XeF₄.

Corno la presión parece favorecer la formación de fluoruros superiores de xenon, Dudley, Gard y Cady (1963) ensayaron mezclas con diferentes relaciones molares de F-Xe. Ante la imposibilidad de recuperar el xenon por bombeo después de la hidrólisis, llegan a la conclusión de la existencia de un ácido xénico Xe(OH)₆.



La relación de ácido xénico a el oxígeno formado es variable, como lo señalan los diversos número de oxidación en la hidrólisis del XeF₆.

TEORIAS ELECTRONICAS DE ENLACE Y ESTRUCTURA

Después de la primera fuerte impresión, originada por la síntesis de compuestos normales, conteniendo gases nobles y pasada ésta, los químicos admitieron que la aclaración de las estructuras de estos compuestos, no debe exigir la introducción de nuevos conceptos en la Química Cuántica. Como señaló Pimentel (19), ya en el año 1951, la existencia de los compuestos halógeno-gas inerte era posible, de acuerdo con las teorías ya existentes.

Sin embargo, el esquema de enlaces utilizando la hibridación sp, no resulta aplicable al XeF₂, a causa de considera-

ciones energéticas. Otras sugerencias para el enlazado en estos compuestos, aplican los efectos de correlación electrónica instantáneos según Allen (20).

La cuestión más importante para aclarar aquí el problema de los enlaces, es conocer si los orbitales atómicos del xenon 5p o 5d, intervienen en los enlaces de los fluoruros de xenon, además de la aplicación del subpiso 6s. La posible aplicación del nivel 6s, es rechazada por Argon y Levy (24), que señalan que la distancia del enlace Xe-F es demasiado corta ($2,00 + 0,01 \text{ \AA}$) para que pueda intervenir. Argon y Levy determinan la estructura lineal del XeF_2 con neutrones y difracción con rayos X y se inclinan a favor del empleo del nivel 5d, porque las constantes principal y de interacción, difieren notablemente de los valores conocidos para el ion análogo ICl_2^- electrónicamente, para el cual se ha hallado enlaces monoeléctricos (25).

Por otro lado Pimentel y Spratley (26), no sostienen estos puntos de vista y opiniones. Señalan, que el esquema dado para los enlaces por uno de ellos (19) para los iones trihaluros, es aplicable también a los compuestos halógeno-gas inerte, ya que éste ha sido admitido por otros autores, (18), (27), que han establecido la correlación entre los compuestos interhalógenos y los fluoruros de xenon, en cuanto a sus estructuras, estabilidades y naturaleza de los enlaces. Jortner (18) propone un esquema para los enlaces de los hexafluoruros, basado en los orbitales moleculares deslocalizados, formados principalmente por la combinación de $5p_\sigma$ orbitales atómicos del xenon, con los $2p_\sigma$ orbitales atómicos del fluor. Pitzer (29) ha elaborado un estudio sobre la significación de los compuestos interhalogenados, en relación con los compuestos halogenados de gases inertes, considerando las que existen entre BrF y BrF_3 , que resultan análogas a las halladas entre Xe y XeF_4 . Pitzer señala que la estabilidad de los fluoruros de los gases raros, depende principalmente del potencial de ionización del átomo central. Todos estos autores, parecen estar de acuerdo en la poca probabilidad de que en el enlace, participe el orbital d.

El XeF_4 cristaliza tanto con la simetría monoclinica como en la ortorombica. Las estructuras cristalinas de XeF_4 y XeF_6 han sido ampliamente investigadas con espectros de rayos X, difracción neutrónica (30), espectros infrarrojos (3) y en el ultravioleta lejano (31). El ensamblado de los átomos de fluor en la molécula de XeF_4 es cuadrada y plana, alrededor del xenon. La forma lineal de la molécula de XeF_2 y la estructura cristalina del sólido, ha quedado ya establecida. La distancia media en el enlace Xe-F, en la molécula plana XeF_4 , es de 1,953 Å, mientras que dicha distancia en la molécula lineal XeF_2 , es de 2,00 Å. El espectro del XeF_4 mediante la resonancia nuclear magnética NMR en FH anhidro, ha revelado que la estructura cuadrada plana persiste en la solución de dicha molécula. El compuesto, es muy estable en disolución (32).

Mediante datos termodinámicos, se deduce que XeF_4 y XeF_2 , son más estables que BrF_3 y BrF_5 . La energía de enlace del Xe-F en el XeF_4 es de 30 Kg-cal (33).

La estructura del XeF_6 resulta de gran interes, por ser un punto crucial en ayuda a la aclaración de la determinación exacta del sistema de enlaces, entre las diversas teorías publicadas. Así entonces, si se utilizan los orbitales d, deberá haber una disposición de 14 electrones, sin duda deformados, de forma pentagonal, al agruparse piramidalmente pares de electrones, con un par suelto. Por otro lado, si solamente intervienen orbitales p, deberá formarse un octaedro regular (34).

La estructura del XeF_6 , sea en fase sólida o vapor, no parece haber sido totalmente aclarada. El análisis más completo de los datos en el infrarrojo y Raman disponibles, parece que rechazan la estructura octaédrica simétrica para el XeF_6 .

Sin embargo, el análisis de parte de los datos espectrales, lleva a otras interpretaciones. Por ejemplo, una banda de absorción de 520 cm^{-1} observada y atribuida por Smith (25) a la molécula de XeF , mientras que otros autores se inclinan por la creencia de que es debida a otras especies, tal como un radical libre XeF_5 , con electrones impar.

La naturaleza de los enlaces en los derivados fluorados del xenon es de gran interés, ya que su estabilidad puede violar una de las más viejas y ampliamente aceptadas reglas de la teoría de la valencia.

NOTA.—Ya en prensa este trabajo bibliográfico, ha aparecido en la revista "Chemical Reviews" vol. 65, Abril, pág. 200-234 (1965) una recopilación completísima de la literatura existente acerca de la Química del Xenon, preparada por John C. Maln y H. Selig. La misma contiene 183 citas bibliográficas, lo que permite señalar el interés que ha alcanzado estos nuevos estudios acerca de la química de los gases nobles.

Estados de oxidación conocidos del xenon.

—	III	—
—	II	—
—	I	—
	O	Xe
+	I	Xe(PtF ₆)
+	II	XeF ₂
+	III	—
+	IV	XeF ₄
+	V	—
+	VI	XeF ₆
+	VII	—
+	VIII	Na ₄ Xe O ₆

BIBLIOGRAFIA

- (1) ABELSON.—*The need of skepticism*. *Science*. 138, 75 (1962).
- (2) EMLEUS y ANDERSON.—*Modern Aspects of Inorganic Chem.*, ed. *Routledge y Kegan*. London. pág. 340. 1952.
- (3) CLASSEN H. H., SELIG H. y MALM J. G.—*J. Amer. Chem. Soc.* 84, 3593 (1952). CHENIK C. L., CLAASSEN H.H., FIELDS P. R.—*Science* 138, 136 (1962).
- (4) BARTLETT.—*Amer. Sci.* 51, 114 (1963).
- (5) BARTLETT.—*Proc. Chem. Soc.* 218 (1962).
- (6) MALM J. G., SHEFT L. y ZARIN M. H.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 110 (1963).
- (7) FIELDS P. R., STEIN L. Y ZIRIN L.—*J. Amer. Chem. Soc.* 84, 4164 (1962).
- (8) WEAVERS E. E., WEINTECK B. y KNOP C. P.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 111 (1963).
- (9) SLIVNICK J., BRIC B., BOLAVSK B., MERCEL T., VRSCAJ V., FERLEC B. y ZEMLJIC Z.—*Croatia Chem. Acta* 34, 253 (1962).
- (10) CADY G. H., DUDLEY F. B. y GARD G.—*J. Inorg. Chem.* 2, 228 (1963).
- (11) KIRSHENBAUM A. D., STRENG L. V., STRENG A. G. y GROSSE A. V.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 360 (1963).
- (12) MILLIGAN D. E. y SEARS D. R.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 823 (1963).
- (13) TURNER y PIMENTEL.—*Science* 140, 974 (1953).
- (14) FALCONER W. E. y MORTON J. R.—*Proc. chem. soc.* 95. (1963).
- (15) TEMPLETON D. H., ZANKIN A., FORRESTER J. D. y WILLIAMSON S. M. *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 817 (1963).
- (16) BARTLETT N. y RAO P. R.—*Science* 139, 506 (1963).
- (17) HOLOWAY J. H. y PEACOCK R. D.—*Proc. chem. soc.* 389 (1962).
- (18) JORTNER J., RICE S. A. y WILSON E. G.—*J. chem. Phys.* 38, 2302 (1963).
- (19) PIMENTEL.—*J. chem. Phys.* 19, 842 (1963).
- (20) ALLEN.—*Science* 138, 892 (1962).
- (23) ALLEN L. C. y DE W. HORROCKS.—*J. Amer. Chem. Soc.* 84, 4344 (1962).
- (24) ARGON y LEVY.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 241 (1963).
- (25) SMITH D. F.—*J. chem. Phys.* 38, 270 (1963).
- (26) PIMENTEL y SPRATLEY.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 826 (1963).
- (27) LOHR y LIPSCOMB.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 240 (1963).
- (28) RUNDLE.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 112 (1963).
- (29) PITZER K. S.—*Science* 139, 414 (1963).
- (30) BURNS J. H., ARGON P. A. y LEVY H. A.—*Science* 139, 1208 (1963).
- (31) JORTNER, WILSON y RICE.—*J. Amer. Chem. Soc.* 85, 814, 815 (1963).
- (32) BROWN, WHIPPLE y VERDIER.—*Science* 140, 178 (1963).
- (33) GUNN y WILLIAMSON.—*Science* 140, 178 (1963).
- (34) KATRITXKY y otros.—*Chem. and Ind.* 838 (1963).

III CAMPAÑA DE RECONOCIMIENTO GEOLOGICO DEL ORIENTE DE ASTURIAS

- a) Memoria de la III Campaña
- b) Síntesis de algunos resultados obtenidos en las I, II y III Campañas

POR

J. A. MARTINEZ ALVAREZ

RESUMEN

La presente nota consta de dos partes. En la primera se hace un sucinto resumen de las actividades desarrolladas durante la "III Campaña de Reconocimiento Geológico del Oriente de Asturias". La segunda es una síntesis de algunos de los resultados geológicos obtenidos. Son estos esencialmente los siguientes: 1) levantamiento de la cartografía geológica de toda la zona oriental de Asturias y recopilación de todos estos datos en un mapa a escala 1:100.000, en curso de publicación por el Instituto de Estudios Asturianos; 2) estudio de las unidades litológicas y estratigráficas características y de sus relaciones espaciales; 3) reconocimiento de la extensión de las unidades cabalgantes definidas en el borde de la cuenca central, precisión de ciertas de sus características y definición del estilo estructural hercíniano de esta zona, como formado por frentes manifiestamente cabalgantes (charriages) deformados de gran desarrollo y envergadura. Consideración de algunos aspectos más concretos de la influencia del zócalo en las estructuras alpinas; 4) reconocimiento y debida valoración de algunos de los aspectos geomorfológicos, particularmente el que hace referencia a la importancia del dominio periglacial en la génesis de depósitos de cierta importancia y de formas calcáreas.

MEMORIA DE LA III CAMPANA.

La presente Campaña se desarrolló en dos características fases. La primera tuvo lugar en el período no lectivo correspondiente a la Semana Santa. El objetivo central de la misma se cifraba en ambientar —de una forma coordinada— a los componentes en las técnicas de campo y peculiaridades geológicas generales de la región oriental de Asturias. Para este fin se tomó como centro el pueblo de Ribadesella y sus más inmediatos alrededores. El programa previsto, eminentemente didáctico como es de suponer, se llevó a cabo con relativa normalidad.

El objetivo de la segunda fase tenía por razón completar el reconocimiento de una amplia faja de terreno correspondiente al valle del río Piloña, hasta la altura de Nava aproximadamente. De esta manera se pretendían enlazar los datos de las anteriores "Campañas" con los trabajos cartográficos modernos de la zona septentrional y meridional.

Para este fin se dispusieron cinco grupos de trabajo ubicados entre las inmediaciones de Arriondas y Nava, dedicados a establecer cortes estratigráficos característicos y detallados, así como la correspondiente cartografía. Los profesores encargados se ocuparon, además de los menesteres de dirección y coordinación de las realizaciones de los alumnos, del reconocimiento de las zonas periféricas, con el objeto de establecer los necesarios enlaces con los lugares ya estudiados.

Las metas señaladas pudieron ser cumplidas. De esta forma se cartografió la zona crucial del valle del Piloña y sus estribaciones, para realizar el enlace deseado con la región de Villaviciosa, Beleño, borde de la cuenca central en su ámbito septentrional y área oriental a partir de Arriondas.

Los datos cartográficos y estratigráficos elaborados de una forma expeditiva, fueron engrosados en los archivos correspondientes procediéndose, durante el curso 1963-64 y 1964-65, a su estudio más completo. Las muestras características obtenidas se encuentran depositadas en la colecciones de la Sección, habiéndose realizado solamente un reconocimiento ciertamente no demasiado profundo de las mismas.

Mediante la labor realizada durante esta "Campaña" se consiguió completar una primera revisión de los datos cartográficos existentes sobre la amplia región oriental de Asturias. Estamos seguros y esta era nuestra pretensión básica, el que estos resultados —a cuya publicación conjunta se piensa proceder inmediatamente— servirán de base a un florecimiento de estudios más meticolosos.

SINTESIS RESPECTO A ALGUNOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS I, II y III CAMPAÑAS.

a) **En el aspecto cartográfico.**—Se realizó el levantamiento del mapa geológico sobre una escala 1:50.000 de todo el oriente de Asturias hasta la altura de Arriondas. A partir de este punto se continuaron los trabajos de reconocimiento del valle del Piloña, para poder enlazar esta zona intermedia con los estudios recientes realizados en la región costera y del sur de Infiesto, Cangas de Onís. Para conseguir una visión unitaria, se reconsideraron los datos aportados en los últimos trabajos, mediante la realización de una serie de itinerarios expeditivos a los puntos clave en el aspecto interpretativo.

La totalidad de estos datos se plasmaron en un mapa esquemático en colores a escala 1:100.000. En el mismo se recoge una síntesis conjunta de los rasgos geológicos de la Asturias oriental, a partir del meridiano de Gijón. Este documento cartográfico se encuentra en curso de publicación por el "Instituto de Estudios Asturianos" (9).

b) **En el aspecto estratigráfico.**—Se estudiaron los pormenores más importantes del conjunto litológico de esta región. Pudieron establecerse las relaciones correspondientes con las unidades periféricas y se concretaron detalles muy diversos de la problemática cronológica. El aspecto más importante fue indiscutiblemente, el relacionado con la definición de la extensión de las distintas unidades cronoestratigráficas. Particularmente de la cámbrica indudablemente presente en amplias zonas de

este área. El abundante material litológico y paleontológico recogido no pudo ser estudiado con la meticulosidad con que hubiéramos deseado.

c) **En el aspecto estructural.**—Constituye éste, el pormenor de resultados más originales e interesantes en el doble sentido de (1) concepción geológica del oriente asturiano (2) aportación concreta al esclarecimiento de los aspectos tectónicos del noroeste peninsular y —especialmente— de su unidad herciana, la denominada "Rodilla Astúrica".

La existencia de una megaestructura caracterizada por la presencia de grandes frentes de cabalgamiento aislando unidades sinclinoideas carboníferas, había sido claramente identificada por nosotros en 1959 (1) en la zona correspondiente al borde de la cuenca central. Los primeros resultados derivados del análisis de los datos obtenidos durante estos reconocimientos geológicos, nos permitieron percatarnos de la existencia de un estilo semejante en toda la zona de Beleño y área oriental de Asturias reconocida.

La consideración de los trabajos cartográficos realizados por Almela, García-Fuente y Ríos en 1956-1957, en el borde occidental de la cuenca carbonífera central. La correspondiente de varios estudios de Sitter y discípulos, sintetizados en su mapa aparecido en 1963, corroboraron en áreas inmediatas nuestras substanciales ideas.

Reconsiderando el planteamiento estructural de la rodilla a la luz de todos estos datos (5) destacamos la posibilidad de distinguir tres conjuntos estructurados arqueados que —con sentido geográfico— denominamos **arco externo, medio e interno**. Respecto a las peculiaridades de estructura establecimos entonces la siguiente conclusión-hipótesis de trabajo (5): "La existencia de una estructura comprensiva congruente en la rodilla queda ahora notablemente afianzada. Una más actualizada y realista hipótesis de trabajo nos permite concebir esta gran estructura: 1) con mantos de notable desplazamiento en su área externa; 2) imbricada según unidades de gran desarrollo profundo y notable tangencial en el arco medio e interno y 3) con imbricaciones y escamas más superficiales en la zona de núcleo.

(La zona estudiada forma parte del arco interno y denominado núcleo).

El más reciente análisis de todos los datos que las "Campañas" nos aportaron, con el fin de elaborar el mapa geológico a escala 1:100.000 del que ya dimos cuenta, permitió añadir notables precisiones respecto a la efectiva transcendencia geográfica y genética de estos frentes cabalgantes (7), las cuales sintetizamos en las siguientes conclusiones: "a) Toda la zona oriental de Asturias (arco interno de la Rodilla Astúrica) está caracterizada por la presencia de un estilo de mantos o frentes cabalgantes deformados (6); b) Las unidades de este tipo que —provisionalmente— se considera que pueden tener carácter individual transcendente son las siguientes: 1.—Manto cabalgante de la cuenca central; 2.—Escamas de Corteguero-Retriñón y Sobrescobio; 3.—Manto cabalgante de Caso; 4.—Manto de Beleño y Amieva y 5.—Manto de Tarna".

Esta definición general para toda la zona oriental de Asturias de **un estilo estructural manifiestamente cabalgante según elementos asimilables a mantos cabalgantes (charriages) de segundo género deformados** constituye la más interesante de las conclusiones geológicas obtenidas. Esta sencilla contribución al esclarecimiento tectónico de los hercínides asturianos, precisa aún del vigor y constancia de todos, para concretarla en muchos de sus pormenores. Estupendo campo de trabajo sobre el que pensamos continuar y hacia el que animamos a todos los entusiastas participantes de estas Campañas.

Del estudio de las estructuras de implicación alpina se pudo comprobar la, ya apuntada por otros autores, influencia de los elementos estructurales del zócalo herciniano sobre los mismos. Los datos cartográficos obtenidos nos ofrecen ejemplos concretos y precisos de esta adaptación y, por tanto, de la repercusión que el estudio de sus pormenores tiene en la interpretación del conjunto de los elementos estructurados que coexisten en el oriente de Asturias. En relación con este aspecto tenemos en curso de preparación una nota (8) en la que aportamos los valores adquiridos durante estas "Campañas".

d) **En el aspecto geomorfológico.**—Son bastantes los problemas morfológicos que plantea esta región y de índole muy variado. La existencia de depósitos periglaciares de importancia, constituye la más firme de las aportaciones añadidas. En el año 1959 (11) dimos a conocer la presencia de claros depósitos de este tipo en varias zonas de Asturias. Establecimos entonces las siguientes conclusiones: "a) Posibilidad de distinguir dos zonas características en la región, en relación con los tipos de depósitos y su manera de disponerse. Son estas zonas: la costera y la interior. b) Los depósitos periglaciares costeros se apoyan sobre la plataforma de abrasión que se extiende de uno a otro extremo de Asturias. Genéticamente están en relación con el escarpe de la plataforma costera y, desde el punto de vista general, los podemos denominar como: criocoluviones costeros. c) Los depósitos periglaciares interiores presentan una tipología más complicada habiendo distinguido hasta la fecha los siguientes tipos: criocanchales estratificados...; crioeluviones poligonaloides...; crioeluviones". En 1961 hicimos referencia (12) a los depósitos de coluviones de la zona costera oriental estableciendo, entre otras, la siguiente conclusión básica: "d) Las características de los coluviones hacen pensar en la antigüedad de los mismos y su probable relación genética con fenómenos de erosión periglacial. En tal caso se trataría de depósitos de tipo criocoluvionar, los cuales pueden ser subclasificados de la siguiente manera: a) criocoluviones calizos; b) criocoluviones cuarcíticos; c) criocanchales estratificados".

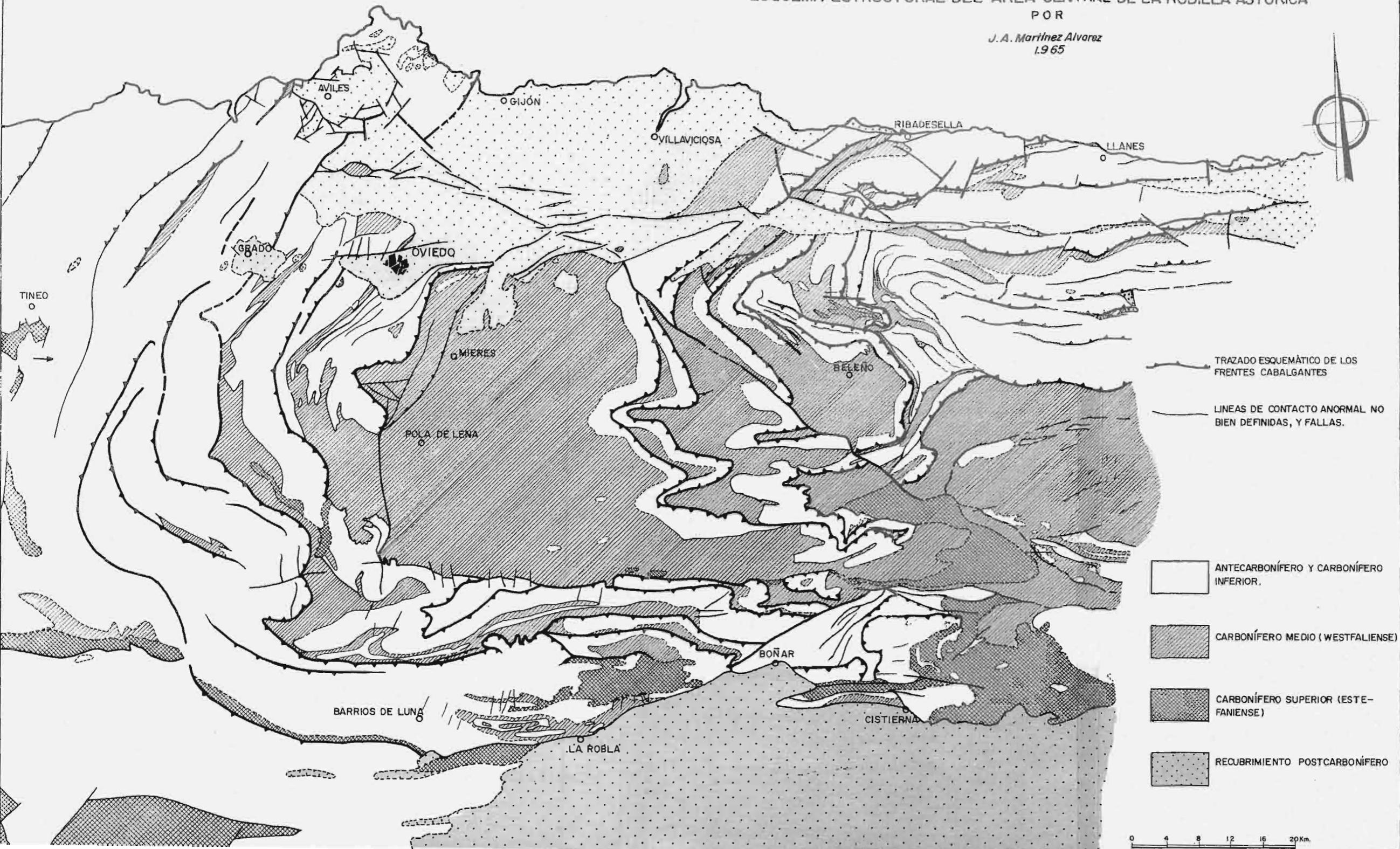
Las formaciones cársticas de la zona costera ofrecen un particular desarrollo para cuya explicación apuntamos, tras el resultado de los análisis que pudimos realizar sobre estas formas, su carácter de karst periglacial más o menos modificado —según los casos— por los retoques posteriores (13).

En colaboración con nuestro colega Bertrand, pensamos insistir sobre algunos aspectos del problema del glacialismo antiguo, claramente destacado en la zona montañosa de esta región pero no perfectamente valorado, según nuestro apreciación.

ESQUEMA ESTRUCTURAL DEL ÁREA CENTRAL DE LA "RODILLA ASTURICA"

POR

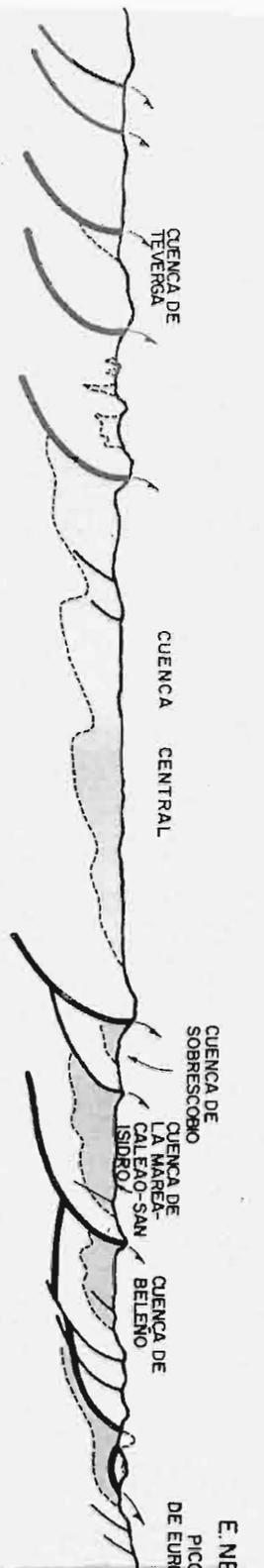
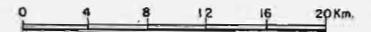
J. A. Martínez Alvarez
1965



— TRAZADO ESQUEMÁTICO DE LOS FRENTES CABALGANTES

— LINEAS DE CONTACTO ANORMAL NO BIEN DEFINIDAS, Y FALLAS.

- ANTECARBONÍFERO Y CARBONÍFERO INFERIOR.
- CARBONÍFERO MEDIO (WESTFALIENSE)
- CARBONÍFERO SUPERIOR (ESTEFANIENSE)
- RECUBRIMIENTO POSTCARBONÍFERO



E.N.E.
PICO DE EURO

e) **En el aspecto minero y geotécnico.**—Los elementos substanciales en la consideración minera y geotécnica de una zona, estriban en la perfecta consideración de las circunstancias litológicas y estructurales de la misma. El examen relativamente meticuroso que en uno y otro sentido se realizó, pensamos que puede ofrecer notables orientaciones respecto a estas circunstancias. El mapa geológico realizado tiene un fondo netamente litoestructural que se intentó resaltar al máximo. Las circunstancias geotécnicas creemos que se destacan con sobrada claridad, para que puedan orientar en primera instancia y de una forma efectiva, al ingeniero preocupado por la búsqueda de materiales o consideración de sus propiedades mecánicas.

De forma semejante, los indicios minerales conocidos se disponen relacionados con los elementos geológicos lo que permite una clara orientación general a los trabajos más detallados que normalmente precisa una labor minera (9).

La importancia como fuente de recursos minerales de esta zona no parece —a la luz de los conocimientos que barajamos— trascendente, pero sí ofrece notables realidades que, quizá, se pudiesen aumentar con nuevas investigaciones. En este sentido el mapa geológico realizado aportará interesantes datos sobre los que pensamos hacer incapié en la Memoria explicativa del mismo.

Oviedo, Mayo de 1965.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MARTINEZ ALVAREZ, J. A.—1959. *Resumen del estudio geológico del reborde oriental de la cuenca carbonífera central de Asturias.*
- (2) ———— 1962. *Estudio geológico del reborde oriental de la cuenca carbonífera central de Asturias.*
- (3) ———— 1961. *Primera Campaña de reconocimiento geológico del oriente asturiano.*
- (4) ———— 1963. *Segunda Campaña de reconocimiento geológico de Asturias.*
- (5) ———— 1964. *Aportación al conocimiento estructural de la Rodilla Astúrica (España).*
- (6) ———— 1965. *Sobre la existencia de estructuras superpuestas en el carbonífero de la cuenca central asturiana.*
- (7) ———— 1965. *Sobre el carácter de las estructuras cabalgantes del oriente de Asturias.*
- (8) ———— 1965. *Sobre el carácter de las estructuras alpinas en el oriente de Asturias.*
- (9) ———— 1965. *Esquema geológico a escala 1:100.000 de la zona oriental de Asturias.*
- (10) ———— 1965. *Rasgos geológicos de la zona oriental de Asturias.*
- (11) ———— 1959. *Nota sobre el hallazgo de depósitos periglaciares en la montaña asturiana*
- (12) ———— 1961. *Datos sobre los depósitos coluvionares de la zona oriental y costera de Asturias.*
- (13) ———— 1964. *Consideraciones sobre la influencia periglaciara en el modelado cárstico de Asturias.*
- (14) MARTINEZ ALVAREZ, J. A. y TORRES ALONSO, M.—1965. *Mapa Geológico del Noroeste de España (Asturias, Galicia, León y Zamora).*



Grupo de participantes en la "III Campaña de reconocimiento Geológico de Asturias".



Instantánea del trabajo de los participantes



Instantanea del trabajo de los participantes.



Vista en la que se destaca un aspecto de la complejidad estructural del paleozóico de la región estudiada.



Al fondo el macizo del Sueve. En primer término las elevaciones del sur de Infiesto. En el centro la depresión mesoterciaria litoral.

SOBRE LA DETERMINACION DEL COEFICIENTE CUARZO FELDESPATOS EN LAS ARENAS

POR

JAVIER G. PRADO Y J. R. ARIAS RODRIGUEZ

En el estudio de las arenas, y una vez realizadas las determinaciones de morfometría, se suele utilizar la relación Cuarzo/Feldespatos (Q/F) como índice de madurez dada la diferente estabilidad de estos minerales frente a los agentes de alteración externos.

Este coeficiente suele expresarse en porciones de ambos minerales referido a la suma de ellos. El método que se emplea normalmente para su cálculo, es el de contar unos 100 granos de la fracción arenosa que se esté estudiando, anotando de qué naturaleza son. Después se suman los de Feldespatos y Cuarzo y se calcula su por ciento relativo.

Hay dos causas de error en este procedimiento: Una depende del buen montaje que se realice y para evitarla deberán contarse los 100 granos en el mayor número posible de campos diferentes de la preparación. La otra causa de error depende de la buena identificación que se haga de los minerales que se cuentan.

Esta segunda causa de error, si bien puede ser despreciable en algunos casos, no lo es en otros ya que la relación Q/F pue-

de distinguir diferentes series, como se ha visto en el estudio del carbonífero, en las que diferencias de 3 ó 4 por 100 ya son significativas.

Los métodos usados para la identificación de estos tectosilicatos, Q y F, en las arenas son poco precisos: En algunos casos se realiza "de visu" fundándose en la mayor limpieza de los cristales o fragmentos de cuarzo y en el aspecto, por lo general "sucio", de los feldespatos. Este método de observación tan sólo da resultados regulares en las fracciones gruesas. Pero la distinción se va haciendo cada vez más imprecisa según va disminuyendo el tamaño de grano.

El método densimétrico no sirve para separarlos por ser muy próxima la densidad de ambos. Además en las fracciones muy finas sería preciso el empleo de una centrífuga.

Se ha empleado muy a menudo la observación de los granos en inmersión en un líquido de n parecido a uno de los minerales que se está estudiando, con lo cual éste pierde contornos y relieve y permite distinguirlo de los restantes. El líquido más empleado es el clorobenceno ($n=1,527$), que permite la identificación de los granos de ortosa frente a los de cuarzo, ya que para la primera los diferentes n van desde 1,518 hasta 1,535, mientras que los del cuarzo son claramente más elevados (1,544 y 1,553).

Pero si en la muestra existen también plagioclasas la distinción ya no es posible, puesto que sus n varían desde $n_x = 1,530$ en la Albita hasta $n_z = 1,590$ en la anortita, con lo que los términos iniciales de la serie se confunden con el cuarzo y la determinación sería errónea.

Durante la realización de un estudio sobre la morfometría y el índice de madurez de unas arenas del Wealdense de los alrededores de Oviedo, al emplear el método del clorobenceno para la determinación del coeficiente Q/F se observó que había granos que presentaban el mismo relieve que el cuarzo, pero que por sus inclusiones y a veces exfoliación claramente visible era claro que se trataba de plagioclasas.

Hace tiempo que para el estudio de la relación Q/F en las areniscas y rocas consolidadas en general se viene empleando al-

guno de los métodos de tinción existentes. Estos por lo general se basan en el empleo de ácidos y tintes, los primeros para atacar el mineral y formar una película superficial gelatinizada y los segundos para formar con ésta un compuesto de absorción coloreado, (2).

Para los feldespatos potásicos se usa mucho en secciones transparentes el método de atacar con FH y teñir con cobaltinitrito sódico, formándose un precipitado de cobaltinitrito potásico de color amarillo fuerte. Pero para distinguir los feldespatos en general el método más empleado ha sido, en rocas compactas, el ataque con FH y teñido con verde malaquita.

Este método tiene la ventaja de que el compuesto de absorción coloreado es independiente del cation por lo que tiñe indistintamente a todos los feldespatos sean sódicos, potásicos o cálcicos. El método ha sido descrito en la literatura (1) como método de Dana-Rusell, pero sin citar el trabajo original.

El tratamiento para rocas consolidadas consiste en los pasos siguientes:

1.—Preparar por desbaste y pulido una superficie de la roca, libre de grasa.

2.—Sumergir la cara pulida en FH unos 20 segundos.

3.—Lavar en agua tranquila, sin demasiada agitación. Dejar secar bien.

4.—Sumergir en una disolución acuosa de verde malaquita 4 ó 5 minutos.

5.—Lavar igual que en 3.

6.—Dejar secar al aire o bajo infrarrojo. (Si se desea observar rápidamente).

Por este procedimiento el cuarzo queda brillante y sin colorear, los feldespatos lechosos y coloreados en verde normal y las micas transparentes y coloreadas de verde intenso (*).

Se pensó en aplicar este método a las arenas, pero se encontraron varias dificultades debido a la imposibilidad de efec-

* El trabajo citado en (1) dice que los feldespatos quedan atacados y de aspecto lechoso pero que no se colorean. Esto es cierto sólo en parte ya que lo que ocurre es que la película coloreada se arrastra muy fácilmente si el lavado no se realiza en condiciones adecuadas. En cambio el cuarzo no se colorea nada.

tuar un filtrado y lavado después del ataque con FH, sobre todo en las fracciones más finas, ya que no hay ningún tipo de malla calibrada que no sea atacada por el FH. Además, aún en el caso de encontrar una malla adecuada, el procedimiento sería bastante engorroso, y el roce de los granos entre sí, al efectuar las manipulaciones necesarias, podría hacerles perder en parte la película superficial teñida.

Luego de numerosas pruebas logró resolverse el problema de la forma siguiente:

Sobre un portaobjetos de vidrio se extiende una capa de cera muy fina, procurando que su espesor sea del orden del radio de los granos que se van a montar. Esta operación no es difícil y se logra rápidamente con poca experiencia en menos de 5 minutos. Ha de tenerse en cuenta que el diámetro medio de los granos se conoce, ya que operamos sobre las fracciones tamizadas, y que el espesor de la capa de cera puede verse fácilmente sin más que efectuar unas rayas sobre la superficie encerada. Si el espesor es mayor del deseado se disminuye sin más que calentar el portaobjetos inclinado y dejar escurrir el sobrante.

Cuando la cera está fría, y manteniendo el portaobjetos horizontal, se espolvorea sobre la capa de cera la muestra que se va a estudiar. Entonces se calienta ligeramente con una llama pequeña de gas o al calor suave de un hornillo eléctrico, y cuando se ve que está fundida, por la pérdida de brillo, se retira del calor y se deja enfriar.

El portaobjetos se coloca ahora en una cápsula, o recipiente abierto, de cera con la cara que tiene los granos hacia arriba, y se recubre con FH. Después de un ataque que oscila entre los 20 segundos para las fracciones más gruesas de la arena y unos 10 segundos para las más finas, se saca con unas pinzas de plástico, se lava en un recipiente que tenga más de dos litros de agua, por agitación suave, y se deja secar al aire. Operando con precaución no se desprende ningún grano y toda la operación se realiza en un tiempo muy breve.

A continuación se procede al teñido. Se prepara una disolución acuosa de verde malaquita, procurando que la concentración no sea muy grande. No es necesario especificar la con-

centración exacta, ya que no es crítica, pero es preferible que sea más bien diluída porque las soluciones con exceso de concentración tiñen ligeramente los granos de cuarzo, sobre todo si no se realiza bien el lavado, y se puede introducir una causa de error.

Para realizar el teñido se sumerge en la solución el porta-objetos, procurando que no rocen los granos con las paredes del recipiente, durante unos 4 a 5 minutos, tanto más cuanto más grueso sea el grano. Luego se lava suavemente, hasta que el agua ya no sale teñida y se deja secar. De esta forma ya está lista para el recuento bajo la lupa.

Hay que hacer notar que este procedimiento sólo es válido para arenas **no calcáreas**, o para aquellas que ya han sufrido un lavado o ataque con ClH, puesto que los carbonatos también se tiñen y en el recuento se darían como feldespatos. Con las micas no existe posibilidad de error porque el color es mucho más intenso y además se distinguen bien por su forma aplanada característica y exfoliación.

El color de la solución de verde malaquita cambia de verde a azul según el Ph de la solución, por lo que el color apropiado se obtiene ajustando el Ph por tanteo con ClH y amoníaco.

Para comprobar si existían diferencias entre el método del clorobenceno y el teñido con el nuevo método según el verde malaquita, se efectuaron una serie de análisis sobre una misma fracción, por dos analistas diferentes y con dos aumentos distintos. El analista A ya tenía experiencia previa en este tipo de análisis, el B no. Los resultados fueron:

Fracción > 0,3 mm

Analista A

Método de identificación Aumentos	Clorobenceno R6 1,8x		Clorobenceno R6 3,5x		Verde malaquita R6 3,5x	
	Granos	%	Granos	%	Granos	%
Cuarzo	341	81,0	250	78,1	77	71,3
Feldespatos	75	17,8	51	15,9	30	27,8
Mica	5	1,2	19	6,0	1	0,9

Fracción > 0,3 mm

Analista B

Método de identificación Aumentos	Clorobenceno R6 1,8x		Clorobenceno R6 3,5x		Verde malaquita R6 3,5x	
	Granos	%	Granos	%	Granos	%
	Cuarzo	198	85,7	148	68,9	55
Feldspatos	40	12,3	60	27,9	43	43,0
Mica	5	1,2	7	3,2	2	2,0

Una vez efectuado este análisis previo se sacó en conclusión que era claramente apreciable el aumento de feldspatos en el método de teñido con verde malaquita, si bien los resultados entre los dos analistas no eran concordantes. Para ver si esto era debido solamente a falta de experiencia, se analizaron por el método del verde malaquita el resto de las fracciones de la arena, realizando el análisis ambos analistas sobre la misma preparación. Los resultados fueron:

Método de teñido. Verde malaquita. Aumentos R6 3,5x

Fracción	> 0,3		> 0,2		> 0,12		> 0,09		> 0,06	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Cuarzo	71,3	55,0	70,1	76,9	68,7	67,3	64,0	65,3	54,7	59,2
Feldspatos.	27,8	43,0	26,2	19,4	27,5	30,2	32,7	31,5	22,7	18,0
Mica	0,9	2,0	3,7	3,7	3,8	2,5	3,3	3,2	22,6	22,8

Como puede observarse por este segundo cuadro los resultados para las fracciones menores de 0,3 mm dieron una concordancia aceptable para ambos analistas. Desde luego no se dispone de datos sobre la concordancia de resultados en los análisis que se han publicado en otros trabajos sobre la determina-

ción del coeficiente Q/F, pero en principio parece que diferencias del orden del 4 por 100 deben darse como buenas. Esta consideración está basada en que, para los análisis publicados, parece que es de esperar una fluctuación de las muestras de este orden debido a variación natural, pero esto no se ha comprobado.

Oviedo. Laboratorio de Petrología

BIBLIOGRAFIA

(1) DOLLE, P.—*Note sur les méthodes de travail employées au laboratoire du service géologique du H. B. N. P. C.* Rev. Ind. Min., Vol. 41, núm. 2, pág. 115-124. 1959.

(2) WAHLSTROM, E. E.—*Petrographic Mineralogy.* John Wiley & Sons. Inc., New York. 1955.

NOTAS

REUNION SOBRE EL CAMBRICO-PRECAMBRICO DE ESPAÑA

Durante los días del 20 al 24 de Abril último se ha celebrado en esta Universidad la primera reunión sobre las formaciones del Cámbrico y del Precámbrico. Fue patrocinada por el C. S. I. C., y se trataba principalmente de resumir los distintos puntos de vista sobre el límite entre ambas formaciones y las diferencias litológicas que presenta la base del Paleozóico de unos puntos a otros. Su carácter fue mixto en el sentido de que parte de esta reunión se realizó en sesiones a mesa redonda en los locales de esta Facultad, y parte en el campo sobre afloramientos típicos que permitían discutir los problemas planteados.

En la primera sesión, y después de los prolegómenos propios del acto, los señores Parga-Pondal y Capdevila resumieron los datos referentes a estas formaciones en Galicia y la estratigrafía que para dicha región puede darse como más general. Se discutió la posición del conjunto llamado "Ollo de Sapo" entre dos tendencias fundamentales: una que lo sitúa como Precámbrico y otra que lo supone derivado de un proceso metamórfico que puede haber afectado sedimentos de distintas épocas.

En la segunda sesión los señores Valdés y García de Figuerola hicieron igualmente un resumen para el Occidente Asturiano, y el señor Julivert informó sobre las características de nuevos afloramientos en el oriente de Oviedo. Con relación al Centro y Suroeste de España fue el señor Hernández quien resumió el estado actual de las observaciones sobre la materia. Se leyeron también las conclusiones a que llega el señor Sos para algunos puntos de Extremadura.

Las excursiones que se celebraron fueron dos. La primera, dirigida por el señor Truyols, se dedicó a la zona de Barrios de Luna (León). Aparte de poder seguir paso a paso el corte indicado por Lotze y sus discípulos y compararlo con el petrográfico levantado recientemente por los alumnos de la Sección de Geológicas de Oviedo, se pudo ver una supuesta discordancia entre el Cámbrico y otros estratos más inferiores indicada por De Sitter y sobre la que se discutió ampliamente.

Mediante la otra excursión al Valle del Narcea se observaron las formaciones efusivas de quimismo variable que aparecen estratificadas dentro del Cámbrico, y el límite inferior de la llamada cuarcita de Cándana así como la estratigrafía de ésta. Fue dirigida por los señores G. de Figuerola y Prado.

La última sesión estuvo dedicada exclusivamente a resumir los datos aportados y las observaciones realizadas. Se tomaron algunos acuerdos encaminados principalmente a una coordinación en la realización de tesinas y tesis sobre la petrología, estratigrafía y cartografía de estas formaciones, al intercambio bibliográfico y a la constitución de ficheros que permitan en adelante una mayor celeridad en la labor investigadora. Tema muy debatido fue la cuestión de la nomenclatura dentro del Cámbrico, y si se debía, o no, considerar un Infracámbrico. Se acordó tratar ambas cuestiones en otra reunión similar a celebrar dentro de tres o cuatro años cuando se tenga un mayor acúmulo de datos.

G. F.

VIAJE DE ESTUDIOS FIN DE CARRERA 1965 DE LA SECCION DE QUIMICAS

Como recuerdo del viaje de estudios realizado por los alumnos de quinto curso de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo pertenecientes a la promoción 1960-65 he aquí unas breves impresiones del mismo.

Los alumnos fueron acompañados por el señor Decano de la Facultad y Catedrático de Química Analítica don Siro Arribas Jimeno, por la señorita, profesor adjunto de la Cátedra de Orgánica, María Rosario A. Buylla y por la señorita Rosa Moro García, profesor adjunto de Química Analítica.

La organización Cultural Alemana (DAAD) preparó al grupo un programa de visitas que comprendió cuatro fábricas del mayor interés. Su patrocinio fue en todos los órdenes fundamental para el buen logro del viaje, no sólo en el aspecto científico y en la deferencia de poner un guía a la total disposición del grupo durante la estancia íntegra en aquel país, sino también en el económico, ya que su ayuda permitió, en gran parte, que el viaje pudiera ser llevado a cabo.

Después de una corta estancia en Suiza y Austria, de paso para Alemania, principal objetivo de nuestro viaje, el día 10 de abril llegamos a Múnich primera ciudad alemana en nuestro programa. Al día siguiente visitamos la Facultad de la cerveza de Weihenstephen famosa por ser la más antigua del mundo. El grupo fue cordialmente recibido por el señor Director y ayudantes. Después de unas breves palabras de bienvenida, se pasó a visitar los laboratorios de la Facultad donde se analiza y controla la

mayor parte de la producción cervecera de Europa. De estos laboratorios nos llamó mucho la atención el moderno sistema de investigación de los gérmenes nocivos para la calidad de la cerveza, y particularmente la visión microscópica aplicada a un sistema cerrado de televisión. A continuación visitamos la sección de conservación de levaduras en cámaras especiales aisladas de toda posible contaminación y a baja temperatura, así como la fabricación industrial de la cerveza y la Escuela Técnica con sus instalaciones.

El día 12 de abril llegamos a Stuttgart donde visitamos el museo de la fábrica Mercedes-Benz. Después de unas amables palabras de recibimiento, pasamos al salón de actos donde se proyectó una película que muestra, en emocionantes escenas, un aspecto general del desarrollo del coche y sus tipos deportivos desde el primer coche, diseñado particularmente para este fin, hasta la "flecha plateada".

A continuación pasamos al museo donde vimos coches antiguos, incluso antes de unirse las firmas Daimler-Benz.

Al final fuimos obsequiados con unas insignias de las fábricas y folletos informativos.

El día 13 llegamos a Ludwigshafen cerca de Heidelberg para visitar la BASF donde fuimos recibidos con no menos cordialidad que los días anteriores y seguidamente pasamos a visitar las distintas fabricaciones de este complejo industrial. En primer lugar la fabricación de amoníaco cuya planta está controlada por tres obreros solamente. A continuación la fabricación de sulfúrico. Seguidamente pasamos a la sala de proyecciones donde vimos una interesante película de cintas magnetofónicas que son fabricadas y patentadas en esta casa.

Finalmente y después de haber sido obsequiados con un almuerzo, visitamos la fábrica de abonos, plantas pilotos, laboratorios de control y edificios administrativos.

El día 14 llegamos a Daamstadt para visitar la importante fábrica Merck.

La Merck tuvo su origen en la llamada farmacia de Angel, de Darmstadt, fundada en 1827 por E. Merck, el que inició la producción de alcaloides. Hoy son múltiples los productos far-

macéuticos que la Merck fabrica. Su laboratorio de control llamado "la conciencia de la fábrica" es de gran interés. Visitamos con gran atención todo el proceso de fabricación y envasado de la vitamina C.

Una vez obsequiados con una comida, se visitó el laboratorio analítico donde se nos mostró las diversas fases de los procesos de cromatografía en capa fina, capa gruesa, en papel, en columna y de gases, todo francamente interesante.

El día 15 salimos de Franckfurt rumbo a Luxemburgo y unos días más tarde, después de una breve estancia en París, llegamos de nuevo a Oviedo.

Queremos dejar aquí constancia de nuestro agradecimiento más sincero a la Organización Alemana DAAD y al personal directivo y especializado de las fábricas visitadas, por su amabilidad en sus explicaciones y por sus atenciones con nosotros.

VIAJE DE ESTUDIOS FIN DE CARRERA 1965 DE LA SECCION DE GEOLOGICAS

La cuarta promoción de geólogos de esta Universidad planeó un viaje fin de carrera eminentemente educativo bajo dos aspectos diferentes. Uno, puramente científico, a base de recorrer formaciones geológicas, poco o nada frecuentes en las regiones en que normalmente se hacen prácticas por los alumnos. El otro, de Geología Aplicada, con la visita a puntos donde el estudio geológico proporcione o haya proporcionado una base para obras públicas o minería.

Para poder cumplir ambos objetivos se formó una expedición de doce alumnos dirigidos por el Catedrático de Petrología, doctor Figuerola, y el profesor, doctor Mulas, que salió de Oviedo el día 2 de abril con el propósito de realizar diversas visitas en el centro oeste de la Península.

En el aspecto científico se han aprovechado todos los itinerarios proyectados para recorrer y conocer diversas formaciones sedimentarias antiguas y modernas, así como complejos graníticos, muy abundantes en esta parte de la Península, y cuya significación y características fueron ampliamente explicadas por los directores de la expedición. Todo esto proporcionó una idea de conjunto de la geología de estas regiones, muy distinta de la asequible en las prácticas realizadas durante la carrera.

Como complemento de estas observaciones de campo, y aprovechando el paso por Madrid, se han visitado diversos centros de investigación geológica, tales como la Escuela de Ingenieros de Minas, la Junta de Energía Nuclear, Museo de Ciencias Naturales, etc.

En el aspecto aplicado de este viaje ha sido de gran utilidad e interés la visita a los grandes pantanos de Aldeadávila y Saucelle (Salamanca) y Alcántara (Cáceres), en cuyas construcciones se han presentado diversos problemas geológicos. La resolución de éstos ha sido motivo de amplias explicaciones en los caos de Aldeadávila y Saucelle. Asimismo se ha conocido el planteo y las soluciones aplicadas a los grandes problemas que presenta la construcción del pantano de Alcántara, dada la poca seguridad que ofrece la naturaleza del terreno, que está siendo probado en cuanto a comportamiento mecánico e inyectado en algunas zonas para aumentar su consistencia.

Especial mención merecen las visitas realizadas a los centros mineros y de investigación de la Junta de Energía Nuclear, radicados en Ciudad Rodrigo y Cáceres. En este sentido se han visitado explotaciones de uranio en cantera (Lumbrales) y en mina (Albalá), teniendo ocasión de conocer todo lo referente a los minerales de este elemento, sus formas de presentación, detección, investigación de los yacimientos, métodos de prospección e, incluso, de explotación. Como resultado de estas visitas se ha conseguido la adjudicación de dos becas del organismo antes citado para la realización de trabajos prácticos durante este verano.

Aprovechando el viaje de regreso se ha hecho una interesante visita a las prospecciones petrolíferas de Sargentos de la Lora (Burgos), en donde se han visitado diversos "pozos", ya puestos a punto para ulterior explotación algunos de ellos, y en período de perforación, otros. Con esta visita se ha obtenido conocimiento de una rama muy específica de la Geología en la que se incluyen tanto estudios geofísicos, como paleontológicos, estratigráficos, etc., tales como cálculos de resistividades, permeabilidades, porosidades, contenido biológico de los terrenos perforados, características de la capas "almacén", etc.

Hemos de hacer constar el más sincero agradecimiento por el amable trato de que hemos sido objeto en todas las visitas realizadas, y las explicaciones que el personal especializado nos ofreció con gran detalle y que sin duda alguna han contribuido a la mejor formación de esta nueva promoción de Geólogos. A todos muchas gracias.—EL DELEGADO DE CURSO.