EL USO DE REACTIVOS ORGÁNICOS EN EL ANÁLISIS MINERAL

Discurso leído por el

EXCMO. DR. D. JOSÉ RANEDO SÁNCHEZ BRAVO

Académico de Número,

en la Solemne Sesión Inaugural de Curso 1952-1953

el día 28 de noviembre de 1952,

EXCELENTÍSIMO SEÑOR:

SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORAS, SEÑORES:

Todos hemos tenido ocasión de observar con motivo de actos de apertura o recepción semejantes a éste, que el encargado de la disertación comienza por manifestar la mala elección que sus compañeros de academia hicieron designándole a él cuando tantos otros podrían hacerlo con muchos mayores merecimientos. A continuación es muy corriente, aunque por desgracia la regla no sea del todo general, el disertante hace gala de conocimientos profundísimos, de una erudición aplastante, que expone con la más elegante dicción adornada de galas literarias de la mejor ley y acompañada de numerosas y atinadísimas citas. Resulta, pues, que la segunda parte contradice francamente el proemio y que éste sólo se hace en ocasiones, para hacer resaltar con una falsa modestia la extensa cultura y sólida preparación del que expone.

No es éste, desde luego, mi caso. Saben bien mis compañeros de sección que no acepté el encargo gustosa y voluntariamente, sino obligado por las circunstancias, y después de haber echado sobre ellos la responsabilidad de haceros perder un precioso tiempo que,

seguramente, emplearíais mejor en doctas actividades o escuchando a un orador mejor dotado que yo de conocimientos y elocuencia.

Un trabajo puramente experimental no creo sea lo más apropiado para el caso. Suponiendo que así fuera, no hay duda que una larga y fructífera labor efectuada en alguna especialidad puede permitir a su autor un examen de conjunto en el que sin llegar a los detalles quede una cuestión o serie de cuestiones bien esclarecida y no tenga la aridez de los trabajos monográficos. En este sentido me aconsejaron algunos amigos sin percatarse de que cuando sólo se dispone, como a mí me sucede, de pequeñas investigaciones en casos concretos y diferentes, es muy difícil el darles unidad y reunirlos de modo que no resulten de una pesadez plúmbea. Me quedaba el recurso de una revisión sobre cualquier tema general que, bien acompañado de bibliografía, aunque no aportase nada nuevo, podría llegar a ser de utilidad, si bien a costa de un derroche de papel y de paciencia de los que escuchasen su lectura.

En estas dudas para elegir asunto me he debatido bastante tiempo hasta que por fin decidí haceros perder un rato tratando el tema: "El uso de reactivos orgánicos en el análisis mineral". Es cuestión ésta que me interesó desde mis primeros estudios de análisis químico y en la que si bien en mínima proporción he podido aportar algún granito de trabajo propio, y en la que, principalmente, cabe citar a bastantes de nuestros compatriotas, a quienes se deben algunas reacciones originales que son muy dignas de ser reseñadas en conjunto.

La materia a tratar es muy extensa y no sólo se encuentra tratada en revistas, sino que hace años alcanzó a libros especiales, alguno de los cuales han tenido gran difusión como es el caso de la ya clásica obra de FRITZ FEIGL *Qualitative Analise mit hilfe von tupfel-reaktionen,* 1931, de la que existe ya desde hace dos años traducción española. El profesor BARCELÓ ha publicado también en nuestro idioma, en 1948, *Los reactivos orgánicos en análisis inorgánico,* libro que se editó por el Instituto Alonso Barba y está muy cuidadosamente hecho. Muchísimas de estas reacciones vienen reunidas en la publicación internacional en tres idiomas: *Tables of Reagents for lnorganic Analysis,* editado por la Akademische verlgsgesellschaft M. B. H. Leipzig, y cuya publicación se acordó en el Consejo de Química celebrado en Madrid en 1934, existiendo en la actualidad muchas publicaciones tratando de este asunto, e incluso estos libros son suministrados por las casas que preparan y venden los reactivos; tal es el caso de algún libro inglés que ya en 1949 contaba con nueve ediciones.

A más de las obras citadas, hay escritas en diversos idiomas muchas otras, consagradas especialmente a este terna y que no cito, en primer lugar, porque creo las conocéis casi todos, y en segundo lugar, por no hacer lista demasiado extensa.

Se han publicado recientemente libros de análisis que resuelven o creen resolver los problemas de análisis inorgánico empleando casi exclusivamente estos reactivos en forma generalmente de micrométodos, pretensión que desde luego es, a mi juicio, excesiva, ya que por más que sea indudable la utilidad de algunos de ellos en determinados casos, no es posible que nunca puedan sustituir del todo a los clásicos métodos de análisis químico.

Como comprenderéis, hay sobradamente donde espigar datos en el tema que me propongo tratar, que dista mucho de ser nuevo, y consignar todo lo que sobre él se ha escrito es labor imposible en breve tiempo.

Por esta razón no haré un estudio ordenado y sistemático de todas las reacciones, sino sólo citaré y estudiaré algunas que arbitrariamente me parezcan más interesantes, ordenándolas

no por la función de los reactivos empleados o por los tipos de reacción producidas, sino que sencillamente comenzaré por algunos de los reactivos empleados para los aniones o metaloides y continuaré por los de los iones metálicos, siendo las reacciones de estos últimos, como sabéis, las que se prestan más a determinaciones cuantitativas.

Si el empleo extendido de reactivos orgánicos es de fecha relativamente reciente, no sucede así con algunas reacciones que se utilizaron desde antiguo para caracterizar determinados cuerpos inorgánicos e incluso para su determinación cuantitativa.

Aunque no podamos citar la Biblia como libro en que se mencionen algunas de estas reacciones, es bien conocido que el uso de determinadas tinturas vegetales para investigar la presencia de álcalis y ácidos se remonta ya a épocas bastante remotas: el empleo del extracto de cúrcuma para caracterizar el ácido bórico puede encontrarse citado en libros de fecha atrasada, y otro tanto cabe decir de la brillante reacción que el yodo produce con el almidón, el tanino con las sales férricas, etc.

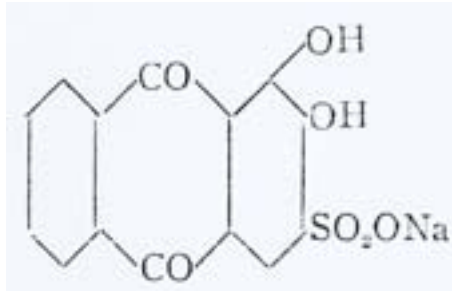
Se menciona como la primera, o como una de las más antiguas volumetrías, la que en 1789 efectuó el químico francés DESCROICILLES para medir el poder decolorante de los hipocloritos, empleando una disolución de índigo, entonces de procedencia natural, como es consiguiente, de determinada concentración.

Vemos, pues, que desde hace tiempo las sustancias orgánicas fueron utilizadas como reactivos para caracterizar cuerpos inorgánicos. Esto, no obstante, es a principios de este siglo, y aún bastante después, cuando principalmente en las obras analíticas generales se han ido introduciendo estos reactivos.

Al principio, como en las primeras ediciones de la conocida y utilizadísima obra de nuestro presidente, señor CASARES, de un modo tímido, consignándolas al final de otras reacciones usuales y más adelante explicándolas de modo general en los primeros capítulos, como en el "Análisis Químico", de nuestro compañero MONTEQUI, y, finalmente, dándoles capital importancia como en el tratado del profesor BURRIEL y colaboradores, y en muchas publicaciones extranjeras que las utilizan de modo casi exclusivo.

REACCIONES DE LOS METALOIDES Y SUS ÁCIDOS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Comenzaremos a indicar las reacciones del flúor y fluoruros. Aunque se han propuesto varios reactivos orgánicos para la demostración de este elemento, es el sulfoalizarinato sódico



que también se utiliza para otras reacciones de metales, especialmente como reactivo del aluminio, el que se ha impuesto y hoy se emplea corrientemente para caracterización y determinación de fluoruros.

Realmente, en esta reacción, debida a BOER y publicada por vez primera en 1925, no es propiamente el colorante el usado en la reacción, sino la laca roja que el reactivo forma en medio clorhídrico con el circonio, la que pierde su color, pasando a amarillo, en presencia de los iones de flúor, por formarse un complejo de flúor y circonio más estable que la laca.

La reacción puede efectuarse impregnando un papel del reactivo y utilizando el método de toque, pero puede también hacerse directamente en medio líquido, siendo este proceder el más apropiado para determinar los fluoruros en las aguas por una sencilla colorimetría, mientras que la determinación cuantitativa, y aun la cualitativa, requiere por los métodos inorgánicos clásicos enojosas evaporaciones, precipitaciones, etc.

Hemos empezado, pues, por reseñar un reactivo que no puede calificarse de una reacción más, sino de un verdadero método útil que es susceptible de usarse, además, para demostrar el flúor en fluoruros insolubles, ya que éstos son capaces de disolverse en pequeña cantidad de ácido mineral cuando se encuentran presentes sales capaces de formar fluoruros complejos.

No todas son ventajas, sin embargo, pues la presencia de otros aniones como fosfórico y sulfúrico la impiden o perturban.

Otros reactivos orgánicos del flúor, tales como el acetato de bencidina, no se han generalizado ni presentan la misma importancia.

CLORO LIBRE, HIPOCLORITOS, CLORATOS Y PERCLORATOS

Las propiedades oxidantes del cloro libre permiten la formación de diversas coloraciones con reactivos orgánicos, que han sido utilizadas para la caracterización e investigación de este elemento. Como el cloro puede ponerse en libertad fácilmente partiendo de los iones que lo contienen -cloruros, hipocloritos, cloratos, etc.-, pueden caracterizarse estos iones por las mismas o análogas reacciones, aparte, por supuesto, de otras de precipitación a que también pueden dar lugar. Sin embargo, el uso de unas y otras sólo en casos excepcionales se ha generalizado como medio de determinación cuantitativa, y más bien se suelen emplear como reactivos de caracterización.

La decoloración del índigo por el cloro ya la citamos anteriormente como reacción que se empleó desde antiguo para la valoración de este elemento, si bien esta decoloración no es, ni con mucho completamente específica.

El químico francés DENIGES propuso varias reacciones coloreadas del cloro producidas por reactivos orgánicos, entre ellas, en colaboración con CHELLE, la formación de un derivado clorado orgánico de color amarillo cuando actúa sobre la fuchina sulfoacética, siendo el color soluble en cloroformo.

El reactivo Hexa (obtenido a partir del violeta de metilo) fué propuesto por LE ROY, y es un medio muy sensible para descubrir el cloro libre, si bien tampoco es específico, pues es común a otros cuerpos oxidantes.

Una solución acética de anilina y ortotoluidina proporciona con cloro libre un color azul violado. Esta reacción, propuesta por WILLIERS FAYOLE ya en el año 1894, tiene relación con la preconizada para los cloratos por nuestro compatriota FAJES.

Como reactivo de precipitación se ha utilizado por GUTZEIT y DENIGES la hexametilenotetramina.

Para hipocloritos y cloratos, que pueden dejar fácilmente cloro libre, están propuestas, a más de las citadas reacciones coloreadas, otras producidas por brucina, resorcina, hidroestricnina, etc.

Los percloratos, a más de reacciones coloreadas, producen con muchas sustancias orgánicas precipitados cristalinos, que en ocasiones son también coloreados, como el que se obtiene con el azul de metileno en solución acuosa al 0,2 por 100, reacción que se considera como recomendable, si bien, la producen otros iones, como cloratos, yodatos y peryodatos.

También se caracterizan los percloratos por los precipitados que originan con la brucina, estricnina, morfina, nitrón, etc.

BROMO Y ANIONES BROMADOS

Para el bromo libre y bromuros son de verdadera utilidad algunas reacciones orgánicas. La reacción descubierta por GUASCECHI, modificada por DENIGES y vuelta a modificar por nuestros compañeros: CASARES (José), TASTET y MONTEQUI, fundada en la aparición de color rosado en la disolución de fuchina, puesta previamente amarilla por la acción del ácido clorhídrico, en presencia de bromo libre, presta muy buenos servicios para la investigación de bromuros, y he visto a nuestro presidente descubrir muchas veces el bromo en ácidos clorhídricos considerados como puros y de las mejores marcas.

No es posible en este trabajo describir las técnicas empleadas, aun tratándose de reacciones tan interesantes como ésta, que ha sido tan estudiada por compañeros nuestros, y sólo diremos que lo que más diferencia la modificación de MONTEQUI es que para poner el bromo en libertad se utiliza la disolución de cloroamina al 0,25 por 100.

La formación de tetrabromofluoresceína (eosina) a partir de fluoresceína y bromo libre, se ha propuesto y empleado para descubrir pequeñas cantidades de este elemento. La acción del cloro, que perturba, puede eliminarse poniendo en libertad el bromo por la acción del bióxido de plomo y ácido acético, mezcla que no es capaz de liberar el cloro de los cloruros. La presencia de yoduros, que en las condiciones de la experiencia pueden producir derivados también rojos con la eosina, dificulta la investigación del bromo por este procedimiento.

Los bromuros pueden precipitarse en forma cristalina por la acción de la disolución acética de nitrón; pero, como es sabido, esta reacción dista mucho de ser específica para el bromo.

Aunque hay otras reacciones producidas por compuestos orgánicos para el bromo y los aniones que lo contienen, es lo cierto que no se ha generalizado mucho su empleo, si se exceptúa la acción decolorante del bromo sobre el naranja de metilo y otros colorante que se emplean especialmente como indicadores del final de la reacción en las valoraciones con bromato potásico del antimonio y del arsénico.

YODO Y YODUROS

Citamos anteriormente la formación de eritrosina por la acción del yodo sobre la fluoresceína, no siendo, sin embargo, reacción que se utilice con frecuencia.

La clásica reacción del yodo libre sobre el almidón que produce el intenso color azul tan conocido, es seguramente la reacción más utilizada para la demostración de este elemento, existiendo técnicas para la determinación colorimétrica cuantitativa de pequeñas cantidades; el mecanismo de reacción tan empleada, aunque no del todo esclarecido, parece ser debido a compuestos de coordinación a través de oxígeno del yodo con el almidón análogos a los colores pardos o rojos que también produce el yodo con la dextrina.

Cierta relación con este tipo de compuestos tienen los denominados peryoduros, que, generalmente, son de color rojo oscuro, pero que, en verdad, más que para caracterizar el halógeno, se emplean corrientemente para identificar las bases.

ACIDO CIANHÍDRICO Y CIANUROS

El ácido cianhídrico y los cianuros, considerados generalmente como inorgánicos, se buscan en pequeñas cantidades por la reacción con acetato de cobre y bencidina, que es específica, si bien, en ausencia de oxidantes o reductores, asimismo, es bien conocida la reacción de la tintura de guayaco.

También la decoloración del almidón yodado, al que sustrae el yodo por formación de yoduro de cianógeno, se usa, empleando técnicas apropiadas, para la caracterización del cianhídrico y, por tanto, de los cianuros. Esto, en cuanto a reacciones usualmente utilizadas, porque aún pueden citarse otras, como la de la dimetil-p-fenilenodiamina o paradiaminodifenilamina, propuesta por PESET y AGUILAR; el naftol, la aloína, etc.

AZUFRE Y SUS IONES

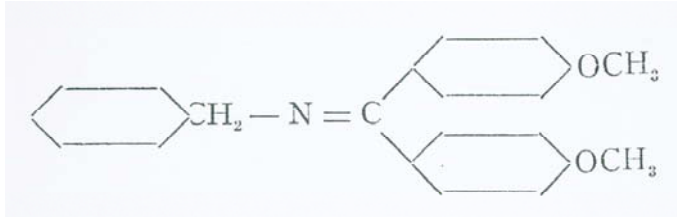
A pesar de que los sulfuros y el ácido sulfúrico pueden caracterizarse de modo variadísimo por la formación de sulfuros insolubles y coloreados, hay aún muchas reacciones orgánicas que los caracterizan y que son utilizadas frecuentemente para demostrar su presencia.

Considerándose el ácido nitroprúsico como reactivo inorgánico, no insistiremos aquí en la reacción de los nitroprusiatos con los sulfuros, tan utilizada siempre para la cualitativa del azufre en el análisis elemental orgánico. La formación del grupo tiacínico a partir de la paraaminodimetilanilina (reactivo de Fischer) o simplemente la parafenilenodiamina, productoras, respectivamente, del azul de metileno y del violeta de Laub, o tionina, son reacciones de extremada sensibilidad para el sulfihídrico y de gran especificidad, ya que para formar los colores es forzoso que el azufre, precisamente, entre en la molécula orgánica. La reacción se efectúa en medio clorhídrico y añadiendo como deshidrogenante cloruro férrico. En el caso de emplear la paraaminodimetilanilina y no disponer de ella de momento es práctico obtenerla por reducción de la heliantina, sustancia que se encuentra más fácilmente y de la que se obtiene con facilidad utilizando la reducción con sulfihidrato amónico.

La reducción del nitrobenceno alcalino ha sido propuesta también por GUTZEIT para reconocimiento del sulfihídrico.

La presencia de polisulfuros en presencia de sulfuros puede demostrarse fácilmente por reactivos orgánicos. J. BEATO y BRUGER han propuesto la disolución del complejo de cloruro de cobaltidimetilglioximanilina, que, calentada con polisulfuros, da origen a una coloración roja o violado andada que no se produce si en el sulfuro no existen polisulfuros.

Un reactivo relativamente reciente (1934) para la investigación del azufre libre es el bencilimido-di(parametoxifenil)metano. Para la determinación se calienta la sustancia a determinada temperatura con el reactivo, y adicionando benzol se produce una coloración azul. Un cristalito de cloruro mercúrico hace más sensible la prueba, coloreándose de rojo.



El color azul formado al principio parece que se debe a la formación del p-dianisiltioacetona $(CH_3 0C_6H_4)2 = C = S$, que, dando después un compuesto de adición con el cloruro mercúrico, origina la coloración roja.

Para el ácido sulfuroso y sulfitos se han propuesto varias reacciones a base de compuestos orgánicos; en alguna, como la debida a DENIGES, con el acetato de bencidina, por formación de un precipitado cristalino, siendo la mayor parte reacciones coloreadas que, en realidad, no se emplean sino en casos muy especiales.

Los sulfatos y tiosulfatos se caracterizan y determinan bien por métodos puramente inorgánicos; pero, no obstante, las reacciones con la bencidina y la alfanaftilamina permiten caracterizarlos, y, en ocasiones, hasta determinaciones cuantitativas. Respecto al empleo en general de reactivos a base de bencidina, ha publicado BARCELÓ interesantes trabajos.

ACIDOS CON NITRÓGENO EN EL ANIÓN

El ácido nitroso se caracteriza y es usual la determinación cuantitativa por reactivos orgánicos. Algunas veces estos reactivos son propiamente tales como el metamidobenzol, el ácido sulfanílico y la naftilamina, etc; pero aun en el caso de determinación por poner en libertad el yodo de los yoduros o de otros compuestos yodados, es el engrudo de almidón la sustancia indicadora, que también es un reactivo orgánico.

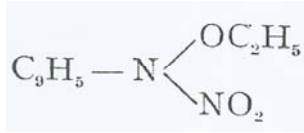
Son tan conocidos. y están tan generalizados los métodos de caracterización de nitritos por los procedimientos antes señalados, que demuestran sin más de un modo evidente la eficacia de algunos reactivos orgánicos y que nos excusan de tratados de modo más extenso, lo que alargaría inútilmente esta relación que forzosamente ha de ser pesada.

A parte de estos reactivos corrientes de nitritos, la posibilidad de formación de derivados nitrosados, de diazoicos, etc., ha dado lugar a que pueda citarse más de una veintena de ellos propuestos para su caracterización o determinación, que no citamos, por más que alguno sea muy interesante, por las mismas razones mencionadas.

Respecto a nitratos y ácido nítrico, cuyas reacciones son en ocasiones semejantes a las de los nitritos, cabe decir algo análogo y no citarlos por demasiado conocidos, queriendo, sin embargo, hacer resaltar algunas reacciones de precipitación con bases orgánicas que resultan interesantes por su misma insolubilidad, en contraste con la escasez de reacciones

de precipitación de este anión con compuestos inorgánicos que, como es sabido, sólo alcanzan a la formación de algunos nitratos básicos.

La más antigua de estas reacciones, debida a ARNAUD y PADE, data ya del año 1884, y está fundada en la insolubilidad del nitrato de cinconamina en líquido ácido. De unos doce años después es la reacción de GRIMAUX, que emplea como medio precipitante una disolución sulfúrica de la para nitro-etoxi-quinolina.



En 1905, BUCH propuso el nitrón en solución acuosa o acética al 10 por 100, siendo éste el reactivo de precipitación más conocido para el ácido nítrico, por más que posteriormente se hayan propuesto varios otros, como la dimetilnaftilamina, el difeniletilaminometano, etc.

Aunque el nitrón y otros reactivos de precipitación se presten a determinaciones cuantitativas no son, sin embargo, muy utilizados, ya que otros muchos aniones precipitan también, y es preciso que no se encuentren presentes al verificar las reacciones.

FÓSFORO Y ANIONES FOSFORADOS

No abundan los reactivos orgánicos para la caracterización o determinación directa de estos compuestos. El ácido fosfórico, desde luego el más importante de ellos, no posee en disolución acuosa acciones marcadamente oxidantes o reductoras capaces de producir coloraciones con compuestos orgánicos, y únicamente se ha empleado un método indirecto que consiste en aumentar considerablemente el peso molecular del ácido fosfomolíbdico, uniéndole, no con el amoníaco, sino con otras bases orgánicas más pesadas, lo que permite aumentar considerablemente la sensibilidad de una reacción que por sí misma ya lo es mucho. El peso molecular del fosfomolibdato amónico es ya aproximadamente sesenta veces mayor que el del fósforo que contiene, y si en esta molécula, ya muy grande, se reemplaza el amonio por bases como la quinina, la estricnina, la antipirina, etc., se comprende fácilmente que la reacción pueda hacerse sensibilísima, aunque, no obstante, es lo cierto que su uso no se ha generalizado mucho. El campeón de estas reacciones fué el químico francés DENIGES, que publicó varios trabajos acerca de ellas.

ÁCIDO BÓRICO Y BORATOS

La paternidad de la conocida reacción de la cúrcuma se la disputan los alemanes, que se la atribuyen a ROSE, y los franceses, que sostienen que ya En 1821 había sido descubierta por su compatriota DESFOSSES. La coloración roja producida en medio ácido y que se debe a una transformación de la cúrcuma en su isómero la rosocianina.

La tintura de mimosa descubierta por ROBIN es reacción análoga, si bien de uso menos corriente.

Para la determinación cuantitativa del ácido bórico con utilización de cuerpos orgánicos debe citarse la exaltación de la acidez del ácido por la adición de compuestos polihidroxilados, como glicerina, manita, etc.

Se han propuesto por FEIGL, asimismo para la investigación del ácido bórico, las disoluciones oxiantraquinonas en ácido sulfúrico que cambian de co1or, probablemente por formación de complejos internos en forma de ésteres del ácido.

De un modo análogo, por el cambio de coloración de la disolución en ácido sulfúrico del ácido para nitrobenzolazocromotrópico, pueden demostrarse los boratos, debiendo advertirse, sin embargo, que la presencia de fluoruros y de materias oxidantes interfieren la reacción, siendo preciso eliminarlos previamente, lo que se consigue con facilidad, haciéndose así este método utilizable para la demostración del ácido bórico en rocas y esmaltes.

ÁCIDO SILÍCICO

El ácido silicomolíbdico es reducido por la bencidina, originando el color azul del óxido de molibdeno unido al que se produce por oxidación del compuesto orgánico. Es, fundándose en esta reacción, análoga a la que produce el ácido fosfórico, y en otras de tipo semejante, como se han originado varios procedimientos de investigación del ácido silícico.

Si quisiéramos agotar la lista de aplicaciones de reactivos orgánicos para descubrir aniones o metaloides, aún habría que escribir mucho, ya que hemos tratado sólo de algunos compuestos metalóidicos, con exclusión, por ejemplo, de los que descubren compuestos de selenio y teluro y del empleo de estos reactivos en la investigación del agua oxigenada y del agua misma, para cuya valoración en líquidos orgánicos ofrece un gran interés a más del método en que se utilizan los órganomagnesianos, el más moderno reactivo de FISCHER (1935), que permite la determinación en pequeñas cantidades, pero el tiempo apremia y es preciso comenzar con las reacciones de metales o cationes, que es donde realmente se han producido los reactivos más útiles, tanto por permitir determinaciones de exiguas cantidades sino porque también en la busca de estos reactivos se ha seguido a veces una marcha más sistemática, determinando previamente cuáles son las funciones orgánicas que deben de existir en la molécula para conseguir la formación de compuestos aptos para los fines que se persiguen.

0Por razones ya antes indicadas en el orden de la exposición de los reactivos orgánicos de cationes no tendremos en cuenta la función de estos reactivos, aun cuando ciertamente en este caso podría estar bien justificado hacerlo así. Sin embargo, seguiremos el método indicado, más empírico y menos científico, desde luego, de enumerar los cationes (principalmente los no raros) por el orden de su clasificación analítica usual, deteniéndonos arbitrariamente en algunas reacciones que nos parezcan más interesantes, ya porque realmente lo sean desde el punto de vista práctico, ya porque hayan servido para determinaciones biológicas de interés o sencillamente porque se hayan ocupado de ellas preferentemente algunos químicos españoles.

Así, pues, comenzaremos, yendo de lo sencillo a lo complicado, por estudiar alguno de los metales alcalinos.

SODIO

Paralelamente a la escasez de reactivos inorgánicos de este metal, los reactivos orgánicos no son tampoco muy abundantes para su caracterización o determinación. La formación de acetatos triples reactivos de Kohltoff, que es quizá de los mejores medios de caracterización, no puede incluirse en este grupo, por más que en realidad el ácido acético y los acetatos sean compuestos orgánicos.

Como reactivos puramente orgánicos se han propuesto el ácido pícrico, el ácido metabromobencenosulfónico, el ácido picrolónico y algunos otros.

Para la determinación cuantitativa es el más apropiado el ácido dihidrooxitartárico,

$$(OH)_2 = C - COOH$$

$$\mathrm{I}$$

$$(OH)_2 = C - COOH$$

cuya sal sódica es insoluble.

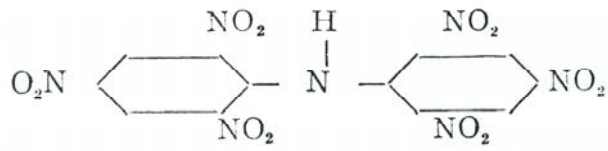
La precipitación, no obstante, para que sea eficaz, hay que hacerla a cero grados, consiguiéndose así una solubilidad del precipitado de 0, 04 por 100 en agua. Este precipitado puede valorarse después pordisolución de permanganato en condiciones bien definidas y algo complicadas. Aun sin la presencia de otros elementos perturbadores el error mínimo es, al menos, de 2 por 100.

POTASIO

Aunque las reacciones de los metales alcalinos han de hacerse en general en ausencia de cationes de otros grupos, no faltan, como es sabido, reactivos inorgánicos del potasio, y asimismo de reactivos orgánicos pueden citarse más que de las correspondientes al sodio.

Bien conocida y empleada es la precipitación en forma de tartrato ácido, así como la reacción con el ácido pícrico. Nuestro colega el profesor E. PIÑERÚA propuso en 1905 el eiconógeno, sal sódica del 1-amino-2-naftol-6-sulfonato sódico. ROSENTHALER ha propuesto compuestos nitrohidroxiaromáticos con la trinitro resorcina y el ácido alfahidrooxinaftoico, que originan precipitados cristalinos. El ácido itálico, la esencia de clavos, el ácido nitrobarbitúrico, el bitartrato de anilina y aun muchos otros se han recomendado para la determinación del potasio.

Como más recomendable y empleado en la actualidad es la paradipicrilamina o exanitrodifenilamina

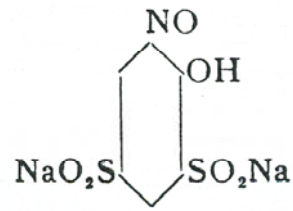


La reacción es aplicable como cualitativa y también como determinación gravimétrica. Puede efectuarse esta reacción en presencia de relativamente grandes cantidades de sodio (80 veces) y litio, no interfiriendo el magnesio, estroncio y calcio, pero sí el rubidio y cesio, así como el amonio, que puede eliminarse fácilmente por ebullición con óxido de magnesio.

La determinación cuantitativa se hace por precipitación en medio neutro, para lo que se emplea el reactivo adicionado de magnesio, filtración del precipitado a cero grados, desecación y pesada.

Permite también una determinación cuali y cuantitativa del potasio el uso de la sal sódica del ácido 6-cloro-5-nitrotolueno-3-sulfónico. Las sales de sodio, cesio, litio y magnesio de este compuesto son fácilmente solubles, mientras que la sal potásica lo es muy poco. No debe de existir rubidio, cuya sal es también poco soluble. Este reactivo descubre una parte de potasio en dos mil quinientas de agua y la determinación cuantitativa se puede hacer con un error menor de un medio por ciento.

La sal nitroso-R, cuya fórmula es:



puede utilizarse para una determinación colorimétrica indirecta del potasio, siendo procedimiento que se emplea para la determinación del mismo en productos biológicos. Sobre este reactivo insistiremos al hablar de la determinación del cobalto.

AMONIO

Muchas de las reacciones de precipitación del potasio, tanto orgánicas como inorgánicas, son comunes con las correspondientes al amonio, sin que esto sea, a veces, dificultad insuperable, ya que por la volatilidad de las sales de amonio y la posibilidad de recoger el amoníaco por destilación se facilita, en gran modo, la separación de estos iones.

La determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de amoníaco se hace corrientemente con el reactivo de Nessler, y la cuantitativa se efectúa, por lo común, o por colorimetría, por el mismo reactivo o por volumetría con indicador orgánico, mas, desde luego, estos indicadores no son reactivos especiales del amonio, sino del hidroxilo.

Aunque no se haya difundido mucho su uso se han propuesto y empleado varios reactivos orgánicos del amonio, tales como el formaldehido más broma, el timol más hipobromito, el ácido pícrico, 4-8-dinitro-1-naftol, el fenol más el hipoclorito, el cloruro de paranitrodiazobenceno, y aun varios otros que, empleados en forma especial, cada uno puede caracterizar o determinar el amonio, bien por la formación de precipitados incoloros o coloreados y colorimétricamente, como es el caso del último reactivo citado.

Reacción curiosa, porque es de las pocas que pueden efectuarse en presencia de potasio, permitiendo la separación de los iones, es la encontrada por nosotros en colaboración con A. LEÓN con motivo de un estudio sobre derivados hidrogenados del difenilo: Uno de los isómeros del ácido hexahidroortodifenilcarbónico, cuyo punto de fusión es 89 grados, da

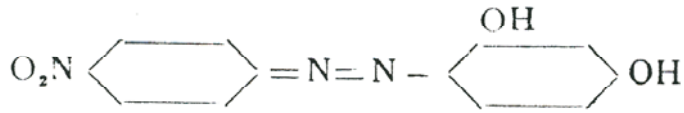
lugar a una sal sódica perfectamente soluble en agua, que de un modo inesperado precipita con las sales amónicas, aun bastante diluidas, no haciéndolo con las potásicas a mucha mayor concentración. Desgraciadamente, por falta de tiempo y otras circunstancias fueron causa de que esta reacción no la hayamos estudiado a fondo.

De otros metales alcalinos menos frecuentes existen también reacciones con compuestos orgánicos muy interesantes que no indicamos para no resultar prolijos.

MAGNESIO

Este catión, que corrientemente se investiga y determina cuantitativamente, casi con exclusividad, por precipitación con ácido fosfórico en líquido amoniacal, puede dar lugar a muchas otras reacciones, hasta el punto de que en las tablas internacionales de reactivos para análisis inorgánicos editados en 1938, están consignadas nada menos que 99 reacciones. Bastantes de estas reacciones son, desde luego, de carácter inorgánico; pero un gran número son producidas por cuerpos orgánicos, y aparte de las que se efectúan por precipitación, son las más numerosas las que aprovechan la circunstancia de que el hidróxilo de magnesio, que por sí mismo es poco perceptible analíticamente, tiene la propiedad de absorber materias colorantes en forma de lacas coloreadas, que son las que permiten la identificación. Como el número de colores capaces de ser absorbidos es muy numeroso, se comprende la gran cantidad de reacciones que pueden producirse.

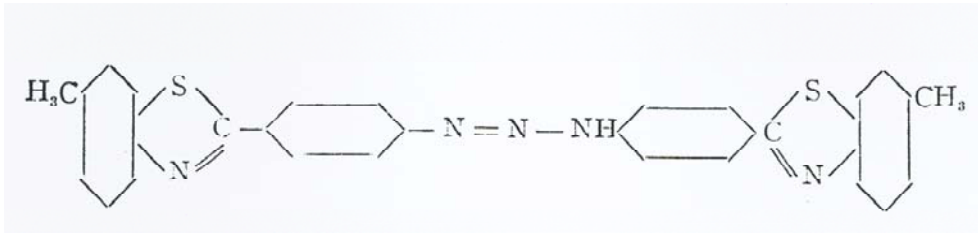
Consignemos aquí solamente algunas de las más empleadas, comenzando por el denominado "Magnesón", cuya composición corresponde a la paranitrabencenoazorresorcina, y cuya fórmula es:



El reactivo se prepara disolviendo el color en sosa. La laca producida de color azul y la sensibilidad conseguida es del orden de ser capaz de descubrir una centésima de miligramo, es diez centímetros cúbicas del líquido.

El aluminio, el calcio, bario, estroncio, que son iones que suelen acompañar al magnesio, no estorban la reacción, y de aquí su utilidad práctica. En cambio, cantidades grandes de amoníaco (más de seis veces el peso de magnesio) impiden la formación de la laca, interfiriendo también la plata, el mercurio, el hierro, el cobalto, el níquel, el cromo y el manganeso. Aun cuando la especificidad, como se ve, no es muy grande si lo es la sensibilidad, siendo el reactivo de bastante uso.

Son también sensibles y utilizadas frecuentemente las reacciones de la quinalizarina (1,2,5,8 tetraoxiantraquinona) y la del amarillo de titano, cuya fórmula es:



El primero no sólo es reactivo del magnesio, sino también se utiliza para descubrir el berilio y aluminio usando métodos especiales, y sirve también para la determinación colorimétrica del ácido bórico. El amarillo de titano, de composición complicada, da en solución alcalina precipitado o coloración roja, según las concentraciones, pudiendo acusar el magnesio en la proporción de veinte partes por millón.

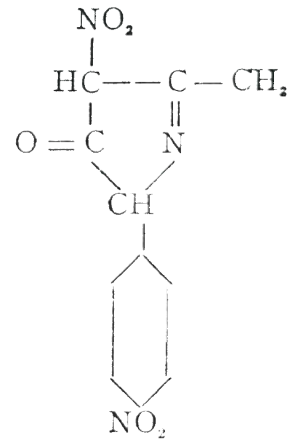
De las reacciones de precipitación debe de citarse la que produce la oxina, alfa-8-hidroxi-quinoleína, base de muchas aplicaciones analíticas de las que hablaremos más adelante y que con el magnesio da un precipitado de composición bien definida, que anhidro contiene un 7,68 por 100 de metal, y puede pesarse directamente o determinarse por un método volumétrico dado por KUPPSCHER.

La precipitación con oxina permite la separación de cinc y magnesio, así como la determinación de este último metal, en las aleaciones de aluminio. Naturalmente, estas separaciones requieren condiciones especiales para ser efectuadas.

CALCIO

Dos reacciones orgánicas prestan buenos servicios para la identificación y determinación de este metal. Nos referimos a la sal sódica de la dioxima del ácido tartárico y al ácido picrolónico, el primero de fórmula ya indicada anteriormente, da con los tres metales alcalinotérreos., precipitados amarillos de las correspondientes sales cálcicas, báricas y estróncicas, siendo la cálcica especialmente insoluble, lo que permite descubrir el calcio en cantidades pequeñísimas, y de un modo muy sencillo. El agua de Lozoya, por ejemplo, aunque con muy poco calcio, precipita inmediatamente, lo que permite distinguirla con facilidad del agua destilada. Pequeñas cantidades de magnesia no impiden esta reacción siempre que no sobrepasen diez veces la cantidad de calcio presente. Con cantidades mayores de magnesio la precipitación de la sal cálcica se dificulta aun en caliente, en que, por la solubilidad relativa de la sal magnésica, parecía que la separación pudiera hacerse posible.

El ácido picrolónico de fórmula:



reactivo usado en orgánica para la caracterización de bases, permite también la identificación del ión cálcico, por producir con él un precipitado cristalino en las disoluciones neutras o débilmente acéticas. La reacción suele hacerse a la gota bajo el microscopio, pudiendo descubrirse en cada una de ellas el calcio hasta en proporción de 0,01 gama.

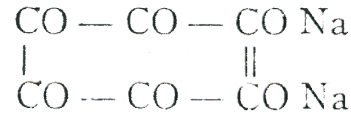
La determinación cuantitativa puede hacerse por pesada, puesto que el precipitado es de una composición definida,

$$Ca\,(C_{10}H_7N_4O_6)CH_2O$$

o también por vía volumétrica, disolviendo el precipitado en agua de bromo y algo de alcohol y, después del enfriamiento, sosa, con lo que se obtiene un color rojo, cuya intensidad se compara con disoluciones tipos preparadas en las mismas condiciones y con conocidas cantidades de calcio. Algún otro reactivo propuesto, como la "Loretina", por ejemplo, no es muy específico.

ESTRONCIO Y BARIO

Es característico para estos dos cationes el precipitado de color rojo oscuro que producen con la sal sódica del ácido rodizónico:



El calcio no produce esta reacción, pudiéndose distinguir también el estroncio del bario, pues el primero es soluble en ácido clorhídrico. Las reacciones se suelen efectuar sobre papel siguiendo exactamente las prescripciones detalladas. Puede también aprovecharse la gran insolubilidad del cromato bárico para eliminarle previamente y realizar después la reacción, que resultará positiva en el caso de la existencia de estroncio.

El ácido rodizónico, que también tiene aplicación como reactivo indicador en la volumetría de sulfatos, es, a pesar de que su obtención no resulta muy sencilla, el reactivo orgánico más utilizado para la investigación de estos dos cationes, aun cuando se han descrito otros muchos con el mismo objeto.

METALES DEL GRUPO DEL SULFURO AMÓNICO

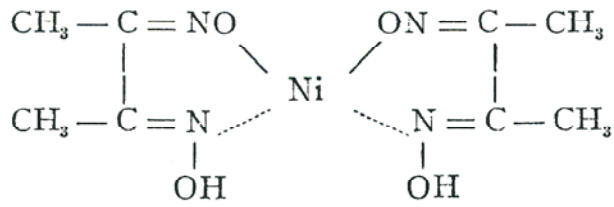
Ya las reacciones inorgánicas de este grupo son de las más variadas, predominando las que producen cuerpos coloreados que en parte se asemejan a los producidos por compuestos orgánicos, por ser solubles, asimismo, en disolventes (tales como sulfocianuro, el ácido percrómico, etc.), pero las producidas por reactivos orgánicos son quizá las más empleadas de todas, habiendo reemplazado casi por completo, en algunos casos, a las clásicas reacciones, no sólo cuando se trata de la investigación de mínimas cantidades metálicas en los seres vivos o en minerales, sino que incluso en los análisis industriales corrientes han desplazado a los antiguos métodos.

NÍQUEL

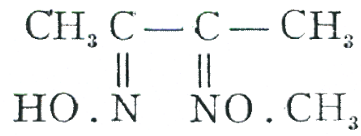
Lo anteriormente consignado es especialmente aplicable al caso del níquel, que apenas es determinado actualmente por otros métodos que no sean los fundados en el empleo de la dimetilglioxima.

Este afortunado reactivo, propuesto hace más de cuarenta años para la investigación del níquel, sirve aún para la caracterización y determinación del bismuto, del paladio, del renio, de las sales ferrosas, y, a más de permitir la determinación del níquel en presencia de cobalto puede servir, asimismo, para una determinación colorimétrica del cobalto en presencia de níquel, como indicaremos más adelante. La formación del complejo de níqueldimetilglioxima tiene actualmente aplicación industrial en la fabricación de papeles fotográficos utilizados principalmente para la reproducción de planos. Realmente, si otros reactivos orgánicos no hubiesen contribuido, como ha sucedido en efecto, a resolver interesantes problemas de química analítica mineral, la existencia de éste justificaría por sí solo el estudio de este tipo de reacciones.

Por ser tan conocida su fórmula y la manera de hacer la determinación en los casos corrientes., excusaríamos tratar estos extremos aunque fuera someramente; pero, por su misma importancia y por ser una reacción tipo a la que pueden referirse otras producidas por cuerpos de función química parecida, justifica que hablemos algo de ella, si bien en modo alguno como de cosa inédita o nueva, ya que he tenido ocasión recientemente de ver que en unas oposiciones en las que, por desgracia, varios opositores formulaban con dificultad reacciones corrientes, no hubo ninguno que, al tener que hablar del níquel directa o indirectamente, no saliese a la pizarra a poner, siempre de modo correcto, la popular fórmula de Quelato de este complejo. Esta fórmula de complejo interno:



que explica bien las propiedades del precipitado rojo del níquel, se confirmó por el trabajo de THILO y E. u. FRIEDRICH, que obtuvieron un precipitado de níquel de color rojo oscuro a partir del éter metílico de la diacetildioxima:



en la que, no existiendo oxidrilo sino en uno de los grupos oxima, no puede intervenir el otro en la formación del complejo por estar en forma de éter.

La circunstancia de ser soluble el complejo en algunos disolventes orgánicos permite determinaciones colorimétricas que, asimismo, pueden efectuarse transformando el complejo por medios oxidantes de modo que se produzca un compuesto soluble de color naranja.

Aparte de la usual determinación gravimétrica en medio amoniacal, la reacción ha sido utilizada de muchas maneras; así, TASTET, en el Laboratorio Central de Aduanas, suele utilizar un método volumétrico que permite conocer la proporción de níquel existente si la cantidad no pasa de cierto límite -por ejemplo, del 3 por 100-; filtrando y viendo si el liquido que pasa precipita aun con el reactivo, puede asegurarse si la cantidad es superior a la del límite. Efectuando la precipitación por etapas con cantidades conocidas de reactivo, puede determinarse entre qué cifras se encuentra el metal sin llegar a la determinación gravimétrica.

Sin disolver el precipitado, puede también determinarse el níquel colorimétricamente en los aceros, cuando se trate de pequeñas cantidades, añadiendo un coloide protector como gelatina y comparando después el color obtenido en tubos de Nessler.

En el caso de análisis cuali y cuantitativos de cobre y níquel, solos o con otros metales, la caracterización o determinación previa del níquel no puede hacerse con la dimetilglioxima por estorbar la presencia de cobre. En ese caso, que se presentaba muchas veces en el Laboratorio Central de Aduanas, con motivo del análisis de latones y bronces al níquel, y en especial en las aleaciones del tipo alpaca, resolvimos el problema ya hace tiempo enmascarando al cobre en forma de complejo con tiosulfato sódico, con lo que puede incluso cuantitativamente determinarse el níquel con la metilglioxima, sin separación previa del cobre.

Especialmente, para la determinación rápida del níquel presta este método buenos servicios, ya que basta solamente añadir al líquido pro.cedente del ataque de la muestra con ácido nítrico, disolución de acetato sódico para moderar la acidez, unas gotas de disolución de hiposulfiltd hasta desaparición del color, y queda ya dispuesto para la precipitación con la diacetiloxima.

Pasan ya de la centena los trabajos hechos acerca de esta interesante reacción; mas, por no alargar demasiado, dejaremos el reactivo en este punto, y únicamente volveremos a tratar de él, lo más someramente posible, cuando lo citemos para la determinación de otros metales.

No podemos, sin embargo, dejar de hacer una indicación sobre otras dioximas del mismo tipo que han superado, bien por su sensibilidad o por otras razones, a la primitiva. Nos referimos a la alfafurildioxima, propuesta por SOULE, en 1925, que es, aproximadamente, seis veces más sensible que la metilglioxima y presenta la propiedad de ser bastante soluble en agua y no necesita ser empleada en disolución alcohólica.

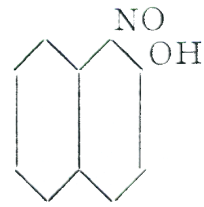
Respecto al primero de estos reactivos mencionados, tuvimos, con anterioridad a SOULE, la idea de obtenerlo, y lo obtuvimos sin llegar a estudiarlo bien. Teniendo ya olvidada esta circunstancia, recientemente, en un viaje a Sevilla, el doctor A. GONZÁLEZ que hace tiempo hiciera la tesis doctoral conmigo, me lo recordó, indicándome que el trabajo fué abandonado no porque fuera mal, sino porque, deseando terminar pronto su tesis, decidió hacer otra de asunto muy distante que pudo terminar en más breve tiempo.

Por más que las reacciones de las alfadioximas tengan tanto interés en el análisis del níquel, no sólo a ellas se limitan los reactivos orgánicos de este ión, sino que, por el contrario, son tan numerosos que en la repetidamente citada Tabla Internacional de Reactivos se consignan más de cuarenta reacciones orgánicas de este metal. El tratar sólo de

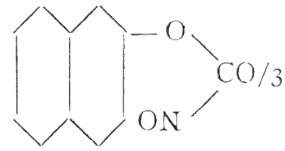
algunas de estas reacciones prolongaría de tal modo este trabajo que, por más que varias de ellas son muy utilizadas, prescindiremos de citadas.

COBALTO

Se da en este catión, como en el níquel, la circunstancia de ser un reactivo orgánico, en cierto modo, específico, el que con más frecuencia se utiliza para su determinación, no sólo en casos especiales en que se busca una gran sensibilidad, sino también en análisis industriales, tales como su determinación en aceros aleados. Nos referimos al alfanitrosobeta naftol:



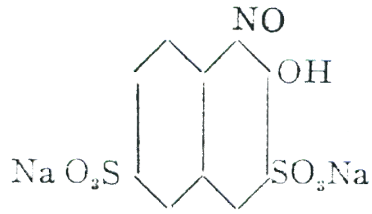
reactivo ya propuesto en el año 1885, que, con las sales cobálticas en líquido no excesivamente ácido, produce un precipitado rojo pardo de constitución:



y que, una vez formado, resulta insoluble aun en los ácidos minerales concentrados, lo que se explica suponiendo que existan dos formas tautómeras del nitrosofenol, siendo la forma quinónica la que origina el precipitado, que, una vez formado, no se disuelve en los ácidos, mientras que, si el ácido fuerte existe antes de efectuarse la precipitación, por predominar la forma fenólica, no se produce la reacción.

Aunque esta precipitación no sea realizable en presencia de sales férricas, cobre, paladio y urano, es muy empleada, ya que el hierro y el cobre, que son los que perturban en los análisis corrientes, pueden eliminarse de modo sencillo.

Utilizando la reacción como cualitativa, puede demostrarse la presencia de 0,005 gamas de cobalto en una gota. La determinación cuantitativa puede efectuarse también colorimétricamente; pero es más frecuentemente practicada empleando derivados sulfonados del reactivo, especialmente el denominado sal nitroso- R, que es la sal sódica del derivado disulfonado:



que presenta la ventaja de su solubilidad en agua. Este reactivo, que en determinadas condiciones puede utilizarse en presencia de hierro y níquel, ha prestado buenos servicios para descubrir pequeñas cantidades de cobalto en las tierras. Las determinaciones de estas

pequeñísimas cantidades en las tierras o en los productos biológicos son verdaderamente muy complicadas, exigiendo cuidados extremos en las manipulaciones, puesto que las colorimetrías no se hacen directamente, sino midiendo la densidad óptica del reactivo usado, y después, la del color producido, e incluso destruyendo la coloración del exceso de reactivo por diversos medios. Puede uno darse cuenta de la delicadeza de estos métodos y de lo expuesto a errores, de no tomar las precauciones y dominar todos os detalles de la técnica, leyendo, por ejemplo, la tesis del señor R. GALLEGO, llevada a cabo en los laboratorios del Consejo de Investigaciones Científicas en la sección que trata de análisis de microelementos y que dirige el profesor ALBAREDA.

Aún existen muchas otras reacciones orgánicas del cobalto, con producción de determinadas coloraciones; mas, teniendo que limitarnos a citar sólo las de más uso, mencionaremos la que se funda en el empleo simultáneo de dimetilglioxima y bencidina u ortoliidina. En las condiciones en que se hace esta colorimetría de cobalto, puede descubrirse hasta una centésima de miligramo de este metal. El cobre, el estaño y el hierro interfieren la reacción, que tampoco puede ser efectuada en presencia de sulfatos. El níquel se precipita del modo usual por medio de la dimetilglioxima, y en los líquidos filtrados, adicionados primero de ácido clorhídrico y después de acetato amónico, es donde, por; adición de las disoluciones de bencidina y dimetilglioxima; se produce la coloración roja, de la que, por comparación en tubo de Nessler, permite efectuar la determinación. La reacción se sensibiliza sustituyendo la bencidina por la ortotoluidina.

HIERRO

Debido a su naturaleza y a poderse encontrar en dos estados distintos de oxidación, la lista de los reactivos, y especialmente de los reactivos orgánicos propuestos para la investigación de este elemento, es verdaderamente agobiante, pasando, con seguridad, bastante del centenar.

Muchas de estas reacciones más bien caracterizan a los propios reactivos orgánicos, e incluso a una función determinada; tal es el caso, por ejemplo, de los fenoles, para cuya investigación es reactivo especial el cloruro férrico. Otras veces se emplea este cloruro para identificación de medicamentos, reveladores, etc.

Tal abundancia de reactivos impide que podamos citarlos, y sólo dedicaremos unas líneas a algunos que modernamente han alcanzado aplicación especialmente para la determinación cuantitativa de este metal, y que en ocasiones han permitido su separación de otros cationes en el caso de análisis industriales.

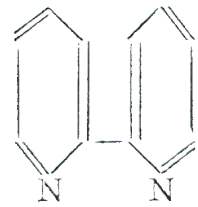
Empezaremos por citar la fenilnitrosohidroxilamina (Kupferrón): $C_6H_5N(NO)ONH_4$, sustancia que, como su nombre indica, se utiliza también, en forma de sal amónica, como reactivo del cobre precipitando de modo cuantitativo ambos metales aun cuando los precipitados no puedan pesarse directamente. Aunque el reactivo precipita también a otros muchos cationes (aluminio, estaño, torio, germanio, bismuto, titanio, circonio y mercurio), es posible, aprovechando condiciones especiales, utilizarlo para distintas separaciones; así, para determinar el titano en aceros, puede reducirse el hierro a sal ferrosa, que no precipita, empleando, por ejemplo, el sulfito sódico, y después, producir la precipitación del titano en determinadas condiciones de acidez.

El hierro férrico se precipita en medio clorhídrico o sulfúrico, no pudiéndose emplear el ácido nítrico por actuar sobre el reactivo. El precipitado de hierro, después de lavado, se

calcina, pasándose el metal en forma de óxido férrico. De formas. variadas se procede en el caso de otros metales.

Más que como cualitativa, se utiliza esta reacción como medio de separación cuantitativa, que también puede llevarse a cabo con el NeoKupferrón, sustancia en la que se ha sustituído el anillo bencénico por el naftalénico, lo que hace que los precipitados obtenidos sean más voluminosos e insolubles.

Un interesante reactivo de las sales ferrosas es el alfadipiridilo:



sustancia que produce un intenso color rojo que puede servir para la determinación colorimétrica de las mismas y descubrir hasta dos décimas de gama de hierro. Se utiliza también este reactivo como indicador en la valoración de pequeñas cantidades de hierro con sulfato cérico, e indirectamente, y ésta es una de sus principales aplicaciones, para la valoración de algunas vitaminas.

Las sales ferrosas producen también una coloración roja (no precipitado) con la dimetilglioxima, circunstancia que puede motivar errores, como ya señalábamos en una nota dada en 1935, en la investigación del níquel en las grasas hidrogenadas si no se toma la precaución de calcinar u oxidar antes de efectuar la reacción.

MANGANESO

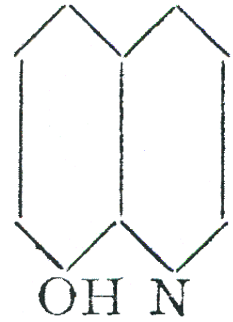
Puede ser este catión precipitado por distintos reactivos orgánicos, como el ácido antranílico, la oxina y otros; pero, por lo poco específico de estas reacciones, no es corriente que se utilicen, empleándose, aunque no muy frecuentemente, ya que, como bien se sabe, los cambios de valencia del metal permiten buenas valoraciones inorgánicas, otras reacciones coloreadas, como las producidas por la bencidina, ácido sulfosalicílico, aspirina, estricnina, etc. De ellas, es una de las más sensibles y bastante específica la que se la que utiliza el color rojovinoso que produce la formaldoxina empleada en forma de clorhidrato y en líquido alcalino.

El límite de concentración de manganeso que puede determinarse con esta reacción es de 0,2 a cuatro partes por millón. El cromo, el cobalto y el níquel reaccionan también, por lo que el ensayo no puede efectuarse en su presencia. Asimismo, el hierro perturba, pero su acción puede evitarse formando complejos por adición de cianuros o ácido tartárico, y, naturalmente, también por separación previa.

CI N C

Este catión produce precipitados cristalinos, y en ocasiones con color, con muchos cuerpos orgánicos. Nos detendremos, aunque someramente, en las reacciones de precipitación con la oxina y con su homólogo la 8-hidroxiquinaldina, que son bastante empleadas, y citaremos algunas de las muchas reacciones coloreadas propuestas, y especialmente la debida a nuestro A. DEL CAMPO.

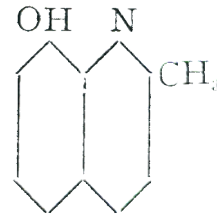
La 8-hidroxiquinoleína u oxina:



es reactivo de una gran importancia en análisismineral, porque, si bien no es muy específico, por ser muchos los metales con que forma precipitado, permite, operando en distintas condiciones, principalmente variando el pH de las disoluciones, efectuar separaciones muy interesantes. Nuestro compañero MONTEQUI publicó acerca de él un trabajo, y en el libro de BARCELÓ ya citado se trata con bastante detenimiento de estas reacciones. Nosotros ya hemos mencionado la oxina al hablar de la determinación del magnesio.

Para precipitar el cinc se emplea la oxina en disolución alcohólica o acética y a unos 60 grados, operando en líquidos ligeramente ácidos. Se separa de este modo un precipitado amarillo, que, después de desecado a 105 grados, tiene por fórmula: $(C_9H_6NO)_2$ Zn II/2 H_20, y que a una temperatura de 130 a 140 grados pierde el agua.

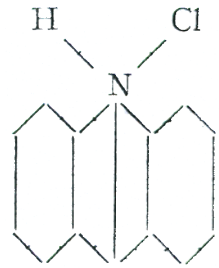
2-metil-8-hidroxiquinoleína:



Este reactivo, homólogo del anterior, tiene la ventaja sobre él de que no produce un compuesto insoluble con el aluminio en líquido ácido mientras que el cinc precipita cuantitativamente, y, asimismo, el magnesio no estorba la precipitación, porque sólo lo hace en líquido alcalino. Aunque otros metales no pueden estar presentes, el hecho de poder precipitar el cinc en presencia de magnesio y aluminio resulta ya de gran utilidad en muchos casos. No podemos, desde luego, entrar en los detalles de estas separaciones.

De las reacciones coloreadas, debe citarse, en primer término, el color azul que producen las sales de cinc con la solución alcohólica de resorcina, reacción que publicó A. DEL CAMPO en 1909, y que ha sido objeto de varias publicaciones posteriores.

El clorhidrato de acridina:

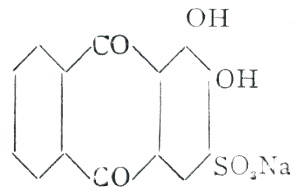


se emplea en presencia de sulfocianuro amónico para la caracterización. del cinc, por producirse en estas condiciones cristales amarillos de sulfocianuro doble de cinc y acridina, que al microscopio presentan formas. características. El cobalto y el hierro férrico producen reacciones parecidas.

ALUMINIO

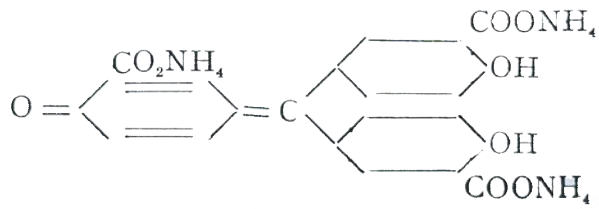
Las reacciones debidas a lacas coloreadas son de las que más se aplican para la determinación cualitativa de este catión e incluso para la determinación colorimétrica. Citaremos las más empleadas.

La alizarina y, mejor, su derivado sulfonado:



forman una laca roja en presencia del hidróxido de aluminio que es estable al ácido acético y que sirve para la caracterización de este elemento, si bien cantidades sensibles de nitratos y sulfuros disminuyen la intensidad del color debido al aluminio. Cuando no están en gran cantidad, la determinación no es afectada por la presencia de cinc, calcio, níquel y cromatos, estorbando, por el contrario, el hierro, el cromo, el manganeso y el cobre. Se presta esta reacción para ser efectuada sobre papel al toque y para la determinación colorimétrica entre ciertos límites de concentración. Como ya indicamos antes, sirve este reactivo para la determinación de fluoruros y también para la investigación del circonio y del ácido bórico.

El "aluminón", que es la sal amónica del ácido aurintricarboxílico:



forma también üna laca roja con el aluminio, cuya estructura es desconocida y que sirve para la investigación y determinación colorimétrica.

La “morina”, materia colorante del palo amarillo, cuya constitución es la de una oxiflavona, se utiliza desde hace tiempo para la caracterización del aluminio por producir en disoluciones neutras o débilmente acéticas una fluorescencia verde característica.

Aparte de estas reacciones, el aluminio puede determinarse gravitétricamente con oxina, con Kupferrón o con tantino, procedimiento este último de mucha aplicación analítica, que permite la separación de aluminio y berilio, así como las de hierro y aluminio y aun otras varias de cationes, de otros grupos, como titano de circonio, titano y hierro, etc.

CROMO

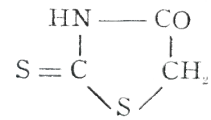
Para la caracterización de las sales crómicas se han propuesto algunos reactivos orgánicos, pero como el cromo trivalente puede transformarse con facilidad en ácido crómico, es frecuente hacerla así y después emplear otros reactivos que, en general, son muy sensibles y más corrientemente utilizados.

Del primer tipo de reacciones citaremos los precipitados cristalinos originados por la quinoleína, la bencidina, el amarillo de alizarina y el naranja de metilo. Todos parecen ser de escasa aplicación. Las reacciones orgánicas del ácido crómico son más numerosas. En muchas ocasiones se trata también de precipitados cristalinos coloreados, y en otras, de reacciones de coloración, de las que vamos a indicar, a más de la producida por el ácido cromotrópico, una de las más empleadas y útiles, que es el color rojo intenso producido por la difeni1carbacida en medio ácido.

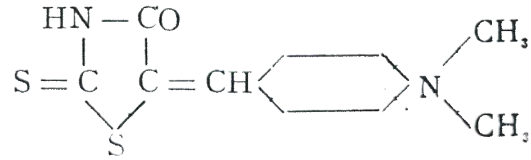
Si el cromo no se encuentra al estado de cromato, se oxida, antes bien por vía seca o húmeda, efectuando después la reacción, que es de gran sensibilidad, permitiendo descubrir 0,02 gamas en una gota de líquido. El color se produce por oxidación de la semicarbacida, que da productos no bien estudiados, y, desde luego, la reacción no es muy específica. Otro tanto puede decirse de la reacción, que se produce también por oxidación de la bencidina con el ácido crómico, con formación de color azul.

METALES DEL GRUPO DEL SULHÍDRICO PLATA

Entre los muchos reactivos propuestos para la investigación de la plata son la rodanina:



y la paradimetilamianbencidilenrodamina:



principalmente la última es la que más se utiliza para la determinación y caracteriz,ación de la plata. El reactivo se disuelve en acetona y actúa en líquidos neutros y amoniacales, produciendo un precipitado rojo y siendo su sensibilidad doce veces mayor que la que se alcanza por formación del cloruro. El ensayo puede efectuarse sobre papel o, directamente, en las disoluciones acuosas. De este último modo se pueden efectuar colorimetrías cuando la

cantidad de plata sea de 0,06 a nueve miligramos por litro, debiendo, a causa de la absorción de la plata por el vidrio, emplearse tubos de cuarzo, o bien de vidrio Pirex si es que la determinación se efectúa a la temperatura ordinaria. El mercurio y el cobre interfieren la reacción, pero la perturbación del primero puede eliminarse añadiendo cianuro potásico. Otros metales reaccionan también con este reactivo, pero para descubrirlos por este medio es preciso eliminar antes la plata por el ácido clorhídrico.

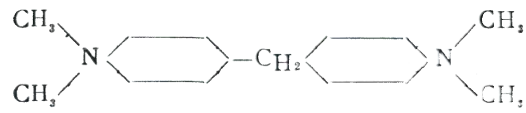
Para la determinación gravimétrica de la plata puede utilizarse la precipitación con etilenodiamina, siendo también muy usada la reacción con la ditizona:

$$C_6H_5N = N . CS . NH . NH . C_6H_5$$

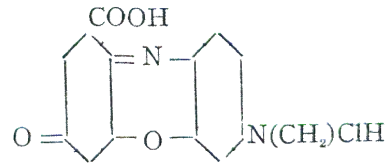
Este reactivo, que también sirve para la caracterización de otros cationes, se emplea generalmente en solución clorofórmica, que, agitada con el líquido en que se encuentra el metal, da un compuesto de coordinación que se disuelve en el cloroformo con color rojo, mientras que la disolución del reactivo es de color verdoso. Repitiendo las extracciones, puede separarse por completo el metal, que pasa al disolvente, y por evaporación y oxidación del residuo se obtiene otro en el que puede determinarse el plomo por métodos colorimétricos, por ejemplo o, al estado de sulfuro en presencia de disolución de acetato amónico. Las colorimetrías pueden también realizarse empleando el mismo reactivo con técnicas especiales y algo complicadas.

Pueden descubrirse por estos métodos cantidades pequeñísimas de metal, y, además, no sólo se emplea este reactivo con el fin de determinar el plomo, sino que puede emplearse también para eliminarle por completo de determinadas dietas. que se usan para ensayos biológicos.

De otros varios reactivos orgánicos propuestos, pueden ser útiles los que actúan por oxidación, no directamente por el plomo mismo, sino por su bióxido, que se obtiene fácilmente añadiendo agua oxigenada al líquido amoniacal, y, efectuándolo sobre papel, permite reacciones al toque. Están indicados para este tipo de reacción la bencidina, que da color azul, y el tetrametildiaminodifeilmetano a base de Arnold, reactivo este último propuesto por TRILLAT, con el que se originan también productos meroquinoideos de color azul.



El precipitado azul que producen las disoluciones neutras o amomacales de plomo con la galocianina:



sirve también para caracterizar al plomo efectuando la reacción en condiciones para que no interfiera la presencia de otros iones, como cobre, plata, bismuto y cadmio.

MERCURIO

Bastantes reacciones orgánicas se han propuesto para este metal. En general, se refieren a las sales mercúricas, lo que no es, naturalmente, inconveniente para la determinación del mercurio cuando se encuentren como mercurioso, ya que la oxidación se puede efectuar fácilmente.

Aparte de la ditizona, suele recomendarse como buen reactivo la difenicarbacida, que se usa en disolución alcohólica y que permite descubrir una décima de gama en una gota de disolución; el color producido es violeta azul, y operando por comparación, pueden obtenerse resultados aproximadamente cuantitativos.

BISMUTO

Las sales de bismuto Las sales de bismuto, adicionadas de ácido nítrico y en presencia de yoduro potásico, producen precipitados voluminosos de color rojo con la cinconina, antipirina, quinina, cafeína y otras muchas bases orgánicas cuya composición corresponde a la fórmula:

I_8 Bi base IH

La reacción se hace frecuentemente empleando la cinconina y sobre papel al toque, con loque puede eliminarse la acción perturbadora del cobre, plomo y mercurio, pues, por capilaridad, las coloraciones correspondientes a cada uno de ellos quedan separadas en forma de círculos concéntricos en el siguiente orden: en el centro, el mercurio (blanco); después, el bismuto (naranja); a continuación, el plomo (amarillo), y, por último, el cobre (pardo).

En líquido amoniacal, la dimetilglioxima precipita el bismuto con color amarillo intenso. Este precipitado no aparece en presencia de ácido tartárico, lo que permite la determinación del níquel en presencia de bismuto. Puede descubrirse con este reactivo una parte de metal en cincuenta mil de líquido.

Una determinación gravimétrica con la que puede efectuarse la separación del plomo y bismuto consiste en precipitar éste, en medio ligeramente nítrico y a la ebullición, con ácido pirogálico; obteniéndose de este modo un precipitado amarillo que puede ser pesado.

Un reactivo que produce una intensa coloración amarilla con las sales de bismuto es la tiourea. Relacionada esta reacción con la que producen los sulfocianuros, se puede efectuar en medio neutro o en medio fuertemente ácido con nítrico. El hierro perturba, y, asimismo, dan reacciones análogas el antimonio y el osmio.

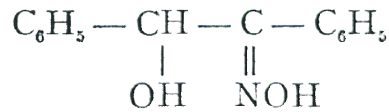
El uso del 2-2-dimercapto-3-4-tiazol (Bismutiol) se ha recomendado para la determinación cuantitativa, así como el uso de rodamina, que en líquido amoniacal produce una laca de color azul que se emplea para su caracterización, si bien, el antimonio produce una coloración análoga.

COBRE

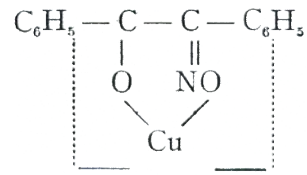
Aunque el cobre da múltiples precipitados cristalinos y coloreados con sustancias orgánicas que pueden servir para su caracterización y determinación, trataremos aquí, especialmente, de alguno, tal como el precipitado que se origina con la alfabenzoinoxima, denominado también cuprón, y que, empleado en determinadas condiciones, resulta ser

específico para este metal, se presta a determinación gravimétrica y puede descubrir cantidades de 0,1 gama en una gota de líquido.

La fórmula del cuprón es:



y al precipitado de color verde que origina con el cobre, y que no es soluble en amoníaco diluido, se le atribuye la fórmula:



en la que las valencias residuales del cobre están unidas a los dos fenilos.

La determinación cualitativa por este medio suele efectuarse sobre papel absorbente al toque, y la cuantitativa se hace con cantidades no mayores de 0,05 de cobre tratando con exceso de reactivo, añadiendo amoníaco e hirviendo, con lo que el precipitado se separa, filtra y lava en crisol, desecándolo a 110 grados.

La ditioxamida o ácido rubeánico:

$$(CSNH_2)_2$$

se emplea en disolución alcohólica como reactivo del cobre, lo que permite caracterizarlo en determinadas condiciones en presencia de cantidades grandes de níquel y determinado cuantitativamente por colorimetría cuando las cantidades presentes son menores de 0,1 miligramo.

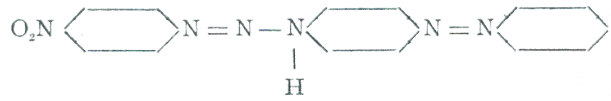
La salicilaldoxima origina un complejo con el cobre color amarillo, también de composición constante y que puede ser pesado. Muchos otros metales precipitan con este reactivo, pero en determinadas condiciones, principalmente por variación del pH, pueden a vecer ser separados.

M. LORA y GARRIDO han propuesto para la valoración volumétrica y gravimétrica del cobre la precipitación con la sal sódica de la fenilhiantoína.

La lista de reactivos orgánicos del cobre es mucho más extensa, pero los citados parecen ser los más utilizados e interesantes.

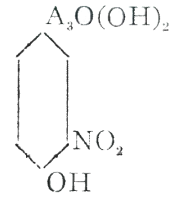
CADMIO

Son bastante numerosos los reactivos orgánicos preconizados para el reconocimiento y determinación del cadmio; muchos de los mismos, ya citados a propósito de otros cationes, son también utilizados para éste, y así, puede caracterizarse por la difenilcarbacida, con la dinitrodifenilcarbacida, con la ditizona, con la brucina, con la bencidina, dipiridilo y ácido antranílico, etc; nos limitaresmos, sin embargo, a reseñar algunos de los más utilizados. El paranitrofenildiazoaminobencenoparaazobenceno:



llamado también Cadión, da con el hidróxido de cadmio una coloración roja intensa. La dinitrodifenilcarbacida produce, cuando está presente el hidróxido, una laca parda que pasa a azulverdosa, cambio que se acelera añadiendo formaldehido. La reacción permite demostrar la presencia de dos gamas de cadmio en una gota. La presencia de cobre que interfiere puede obviarse por la adición de cianuro. Otros cationes, como el aluminio, impiden la reacción, pudiendo, en cambio, realizarse en presencia de cinc.

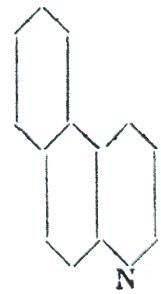
El ácido nitrofenilarsónico:



da con las sales de cadmio en solución acética un precipitado amarillo de cristales rectangulares característicos. Esta reacción es muy específica y puede hacerse aun cuando la cantidad de cinc sea mil veces mayor.

La determinación cuantitativa del cadmio puede efectuarse bien por medió de reactivos orgánicos; la betanaftoquinolina y el yoduro de trimetilfenilamonio suelen ser empleados.

La betanaftoquinolina:



produce en presencia de yoduro potásico y en líquidos acidificados con nítrico o sulfúrico un precipitado cuya composición es la siguiente:

$$(C_{13}H_9N)_2H_2CdI_4$$

Este precipitado puede ser recogido y pesado o, en determinadas condiciones, valorado con disolución de yodato en presencia de almidón.

El yoduro de feniltrimetilamonio da en presencia de yoduro potásico un precipitado blanco cristalino con las sales de cadmio cuya composición es:

$$(C_6H_5(CH_3)_3N)CdI_4$$

y que, por un método volumétrico semejante al anterior y en el caso de no existir metales que perturben la reacción (plata, plomo, cobre, mercurio, bismuto y hierro férrico), permite determinar también el cadmio.

ARSÉNICO

Si bien, el arsénico tiene_ muchas reacciones inorgánicas para su caracterización y determinación, no sucede lo mismo con los reactivos orgánicos, que son recomendado métodos en los libros usuales no suelen consignarse, así como tampoco son recomendados métodos para su determinación cuantitativa, que no es frecuente determinar por estos procedimientos.

Se citan, no obstante, como reactivos que con el arsénico trivalente originan un precipitado cristalino, a la difeniltiocarbacida y reacciones de coloración con cloruro de diazobenceno, con oxina en presencia de cloruro férrico y algunos otros.

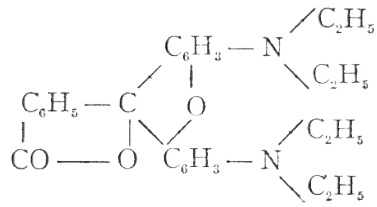
Del arsénico pentavalente, pueden citarse como precipitados cristalinos coloreados la hexametilenotetramina y la quinoleína, ambas en presencia de yoduro sódico.

ANTIMONIO

Las sales antimoniosas pueden ser reconocidas por los precipitados cristalinos que producen con distintas sustancias orgánicas: urotropina, brucina (en presencia de bromuro potásico y de ácido sulfúrico), antipirina, piramidón, resorcina y pirogalol. De ellas, la más. empleada es la del ácido pirogálico, que, aunque precipita también con otros cationes y en alguna ocasión se emplea para separaciones cuantitativas, como en el caso del bismuto, sólo lo hace en líquido ácido con las sales antimoniosas. La reacción puede efectuarse bajo el microscopio, añadiendo a una gota de la disolución ácido, conteniendo la sal antimoniosa un cristalito de pirogalol, que, después de disuelto, al cabo de unos cinco minutos, produce un precipitado cristalino de aspecto característico. Directamente, puede hacerse la precipitación en medio líquido, añadiendo antes ácido tartárico, que evita el fraccionamiento de la sal antimoniosa.

Puede efectuarse una determinación colorimétrica del antimonio procediendo en medio fuertemente sulfúrico y con un reactivo formado por ácido ascórbico y yo duro potásico, con lo que se produce intensa coloración, que puede medirse cuantitativamente, y que, según el autor (STATISH, 1946), permite descubrir hasta 10 microgramos de antimonio.

Las sales antimónicas producen un intenso color violado con la rodamina B:



La reacción para buscar el antimonio se efectúa añadiendo ácido clorhídrico concentrado a la disolución en que se busca y un cristalito de nitrito sódico para oxidar. Al líquido así preparado se añaden unas gotas de la disolución acuosa del reactivo al 0,1 por 100, con 10 que se produce una intensa coloración violeta y turbidez o precipitado.

Se puede con esta reacción descubrir una gama de antimonio en presencia de cantidades mucho mayores de estaño. Una pequeña cantidad de hierro no impide la reacción, pero ésta no puede efectuarse en presencia de mercurio, bismuto, oro y talio.

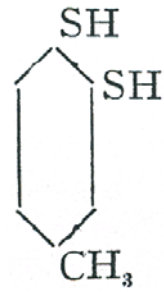
ESTAÑO

Reacción bastante empleada para caracterizar el ión estannoso es la “cacotelina", derivado de la brucina fácilmente obtenible por nitración, a la que reduce dando una coloración violeta de constitución, como así mismo la del reactivo, no bien conocida. Efectuada la reacción sobre papel al toque en medio clorhídrico, puede llegar a descubrir cuatro gamas de estaño en una gota de líquido. En presencia de plata, cromo, ión férrico, mercurio, cobalto, níquel y titano no puede efectuarse la reacción y, asimismo, la perturban sulfitos, selenitos y otros aniones.

El verde de diacina o de Janus, colorante de complicada fórmula que se obtiene por copulación del diazoico de la safranina con dimetilanilina: se emplea también para caracterización del ión estannoso, ya que, por reducción, se regenera la safranina, lo que origina un paso del color verde a violado o rojo. La reacción, que no es afectada por las sales ferrosas ni por otros iones reductores, puede llegar, empleada convenientemente, a descubrir cantidades menores de una décima de miligramo de metal en una gota.

El Cupferrón puede emplearse para la determinación cuantitativa de: estaño; pero el precipitado, que al principio tiene carácter plástico, no puede pesarse directamente, sino que hay que transformarlo por calcinación en anhídrido estánnico.

El Dithiol (4 -metil- 1 -2-mercaptobenceno):



produce al calentarlo con sales estannosas en solución ácida un color rojo que puede servir para determinaciones colorimétricas empleando técnicas en las que interviene también el ácido thioglicólico. Este método se aplica para la determinación del estaño en alimentos.

Para daros cuenta de todas las aplicaciones de los reactivos orgánicos, aún nos falta hablar de su empleo para la investigación y determinación de los cuerpos denominados raros o escasos, si bien muchos de ellos no lo sean y tengan actualmente múltiples empleos industriales. No os inquietéis, sin embargo, pues los pasaré por alto para no fatigaros con la enumeración de tantas reacciones, que pudieran hacer semejante esta relación, por su abundancia de nombres, a una especie de guía telefónica analítica. Con lo consignado, aunque de modo incompleto, basta, a mí entender, para darse cuenta de toda la importancia que este tipo de reacciones tiene en el análisis de las sustancias inorgánicas.

¿Son estas aplicaciones de tal naturaleza que podrán desplazar en fecha próxima a los usuales reactivos inorgánicos y se usarán con exclusividad? No parece que en mucho tiempo se pueda contestar afirmativamente a esta pregunta.

Es cierto que al fin la química es una sola, y si estos reactivos no se usaron, sino en raras ocasiones, hasta fecha relativamente reciente, más que a otra cosa es seguramente debido a que en anteriores épocas, en que la química orgánica no estaba tan adelantada, muchos de tales reactivos no se habían descubierto o no se conocían sus aplicaciones a esta especialidad.

Hasta en las sustancias más íntimamente relacionadas con la vida, los elementos inorgánicos en unión con el carbono, dan lugar, a veces, a combinaciones muy complicadas, tales como los pigmentos respiratorios y las vitaminas, en alguna de las cuales; descubierta en fecha relativamente próxima, el cobalto forma parte fundamental de la molécula: si con la dimetilglioxima y el níquel se obtiene un magnífico compuesto rojo apto para la determinación del metal, el hierro y el magnesio forman con el carbono muy complejas moléculas, también de estructura de quelatos de magníficos colores rojo y verde, respectivamente, de capitalísima importancia en la vida animal y vegetal. Muchos de los microcomponentes metálicos de los organismos y de los alimentos pueden formar asimismo complejas combinaciones carbonadas de fundamental importancia vital, aunque en muchos casos aún no estén descubiertas sus estructuras químicas. Además, es de suponer que con el tiempo se descubran aún nuevos reactivos orgánicos, cuyas aplicaciones podrán ser aún más interesantes que los descubiertos hasta ahora.

Por todo lo expuesto estimamos que la investigación y estudio de los reactivos de que hemos tratado debe continuar y hasta que seguramente será muy provechoso dar cursos especiales sobre esta materia, y hemos de reconocer también que en los tratados corrientes de análisis químicos, algunos de ellos, los más interesantes y de aplicación más corriente, no deben dejar de consignarse al lado de las reacciones clásicas, puesto que a veces las sustituyen con ventaja.

No obstante lo dicho, hemos de ponernos en guardia para contrarrestar cierta tendencia observada actualmente que intenta sustituir a las marchas analíticas por ensayos rápidos a la gota, y precisamente por alumnos no bien impuestos en estas reacciones y que quizá desconocen también los métodos corrientes. Es cierto que en ocasiones puede dar resultados este proceder, que en general sólo es aplicable cuando se trata de investigar la presencia de determinado elemento en un mineral bien conocido y con una técnica bien estudiada y apropiada para el caso, pero la generalización es fatal y hemos tenido ocasión de ver el fracaso en casos concretos.

No me queda ya más que agradeceros la atención de haberme escuchado.

He dicho.