

NUEVAS CONTRIBUCIONES AL ANALISIS MICROQUIMICO MINERAL

POR EL PROFESOR
DR. ARDOINO MARTINI

Es indudable que la teoría de Werner sobre las combinaciones complejas ha abierto nuevos e inesperados horizontes a la microquímica, pues aplicada con método y orden selectivo ofrece amplio campo a las investigaciones de laboratorio. Basándome en ella he realizado varios ensayos para hallar unas nuevas reacciones de los cationes: bismuto, antimonio, níquel, calcio y cesio con los resultados satisfactorios que consigno a continuación:

BISMUTO

Entre los no-electrolitos de los elementos trivalentes con el número de coordinación 4 menciona *Weinland* (1) un compuesto de bismuto al que asigna la fórmula $\left(\text{Bi} \begin{smallmatrix} \text{I}^3 \\ \text{C}^5 \text{H}^5 \text{N} \end{smallmatrix}\right)$ y que yo he conseguido obtener microquímicamente mediante la técnica siguiente: A una gota de la solución al 1 % de tricloruro de bismuto se añade sobre un porta-objeto una pequeña cantidad (evitar un exceso que malograría la reacción) de solución de *ioduro de sodio* saturada y luego se somete la mezcla de ambos líquidos a los vapores de piridina pura que se desprenden de una pluma de oro mojada con dicho reactivo y puesta muy cerca de ella. Se forma instantáneamente un precipitado abundante de color rojo carmín, el que examinado al microscopio resulta estar formado de prismas grandes, monoclinicos del mismo color, como puede verse en la Fig. N. 1. Otras reacciones similares pueden obtenerse también con qui-

(1) *Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen*. F. Enke-Stuttgart 1924, pág. 205.

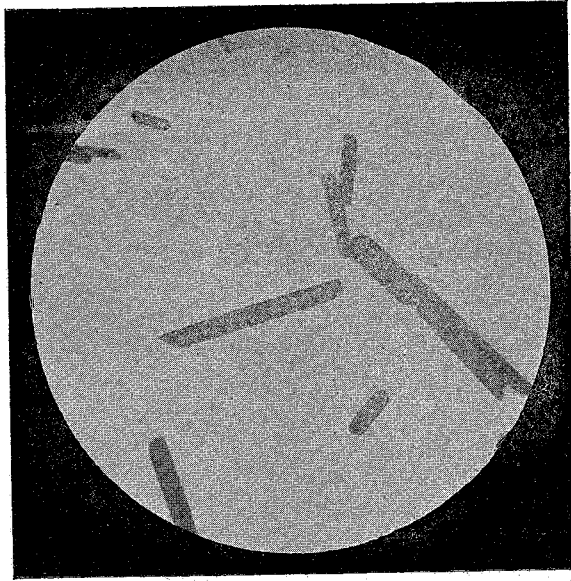


Fig. 1

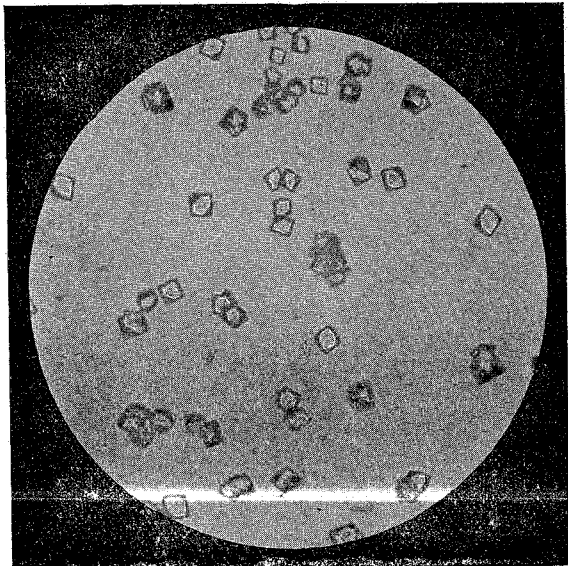


Fig. 2

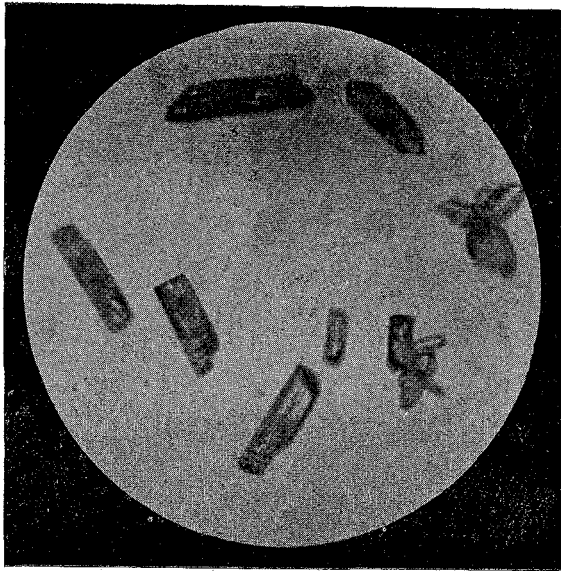


Fig. 5.

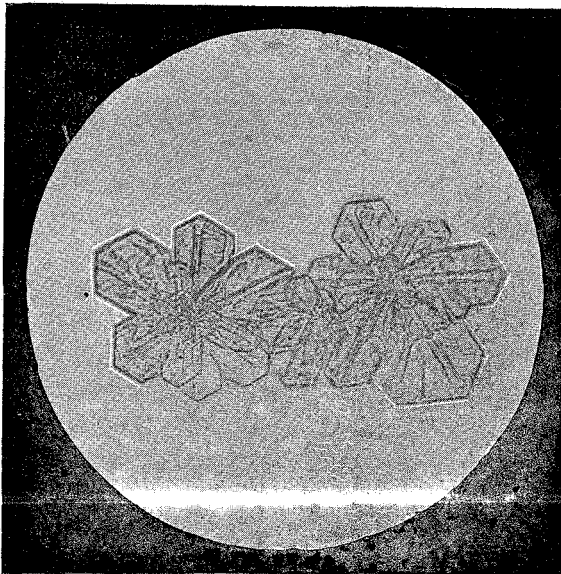


Fig. 4.

nolina o anilina resultando compuestos complejos de fórmula igual a $\left(\text{Bi} \begin{smallmatrix} \text{I}^3 \\ \text{C}^9 \text{ H}^7 \text{ N} \end{smallmatrix}\right)$ y $\left(\text{Bi} \begin{smallmatrix} \text{I}^3 \\ \text{C}^6 \text{ H}^5 \text{ NH}^2 \end{smallmatrix}\right)$ respectivamente, de los cuales solo el primero viene citado en la obra de *Weinland*. Además de las anteriores es una reacción recomendable la siguiente: Una gota de una solución al 1 % de tricloruro de bismuto se trata con una pequeña cantidad de solución saturada de *bromuro de sodio* y luego por medio de una pluma de oro con vestigios de una solución saturada de cloruro de cesio. Se forma enseguida un precipitado microcristalino de color amarillo claro, que examinado al microscopio resulta estar formado por octaédros del mismo color de *bromobismutito de cesio* ($\text{Cs}^2 \text{BiBr}^5$). Ver Fig. N. 2. Todas las reacciones mencionadas son sumamente sensibles.

ANTIMONIO

Siguiendo el mismo *modus operandi* usado en la primera reacción del bismuto descrita más arriba he llegado a obtener de una solución al 1 % de tricloruro de *antimonio* cristales grandes de color amarillo, en forma de prismas monoclinicos y que corresponden al complejo de fórmula $\left(\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{I}^3 \\ \text{C}^5 \text{ H}^5 \text{ N} \end{smallmatrix}\right)$ (Fig. N. 3). Se diferencian de las del *bismuto* por el color y como no forman de ordinario con los mismos cristales mezclas es fácil distinguirlos unos de otros aún en las soluciones complejas, sobre todo si se aplica el método de separación indicado en uno de mis trabajos anteriores (2). Con quinolina y anilina se producen combinaciones similares a las del *bismuto* con los mismos reactivos y que tienen respectivamente por fórmula $\left(\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{I}^3 \\ \text{C}^9 \text{ H}^7 \text{ N} \end{smallmatrix}\right)$ y $\left(\text{Sb} \begin{smallmatrix} \text{I}^3 \\ \text{C}^6 \text{ H}^5 \text{ NH}^2 \end{smallmatrix}\right)$ — Igual que el *bismuto* da el *antimonio* con *bromuro de sodio* y *cloruro de cesio* un compuesto de fórmula $\text{Cs}^2 \text{SbBr}^5$, que observado al microscopio resulta estar formado por tablas hexagonales de un color amarillo que presentan internamente una cruz o maclas grandes de forma curiosa y característica (Figs. Nros. 4 y 5).

(2) *Nuevo método para el reconocimiento microquímico de los cationes más comunes en las mezclas complejas (en colaboración con el Sr. Samuel Schamis)*. Editado por la Facultad de Ciencias Económicas Comerciales y Políticas de la Universidad Nacional del Litoral.

NÍQUEL

Todas las obras de análisis microquímico traen como reacción específica de este catión la nota *reacción de Tschugaeff* por la cual se forman cristales aciculares rojos de *níquel-dimetilglioxima*. Al estudiar un nuevo tipo de reacción microquímica que fuera tanto o más sensible que la anterior y permitiera a la vez reconocer al *níquel* en las mezclas complejas encontré tras de muchas tentativas infructuosas que responde en un todo al desideratum señalado una combinación compleja cuya fórmula probable es $\left(\text{Ni}_{\text{(SeO}_3\text{)}}^{\text{Cs}^2}\right)_2$ y que

se obtiene microquímicamente de la siguiente manera: Se trata sobre un porta-objeto una gota de la solución al 1 % de cloruro de níquel con otra gota de una solución saturada de selenito de *sodio*. Se forma al instante un precipitado blanco gelatinoso de selenito de níquel. Se añade luego con una pluma de oro una pequeña cantidad de una solución saturada de *cloruro de cesio* y un poco de goma o dextrina (sol. concentrada). Se remueve el todo rápida y reiteradamente por unos instantes con una varilla de vidrio redondeada hasta que el precipitado amorfo desaparezca poco a poco, el líquido se aclare, quedando por último adheridas al porta-objeto unas estrías blanco verdosas y un abundante polvo microcristalino diseminado a su alrededor. Observado por medio del microscopio se ven numerosos cristales blancos que después de pasar con rapidez por varias formas de transición se transforman luego en octaedros y otras combinaciones cristalinas del primer sistema (Fig. N. 6).

Para reconocer microquímicamente la verdadera composición del compuesto formado repetí la reacción y lavé luego el porta-objeto con agua destilada secándolo después con papel de filtro. Quedó entonces como residuo las estrías formadas por multitud de cristales de la nueva combinación del níquel. Añadida una gota de la solución saturada de sulfato de *aluminio* y examinado luego después de colocado el cubre-objeto, al microscopio noté en seguida nuevos cristales de alumbre de *cesio*. Así queda comprobada la presencia del *cesio*. Volví luego a repetir la reacción, el lavaje y desecación del residuo y lo traté por último con solución acuosa sat. de dimetilglioxima. Evaporado hasta sequedad quedó un residuo de color rojo que examinado al microscopio resultó estar formado por numerosos pequeños prismas coloreados de níquel-dimetilglioxima. (Fig. N. 7). Queda así comprobada la presencia del *níquel*.



Fig. 5.

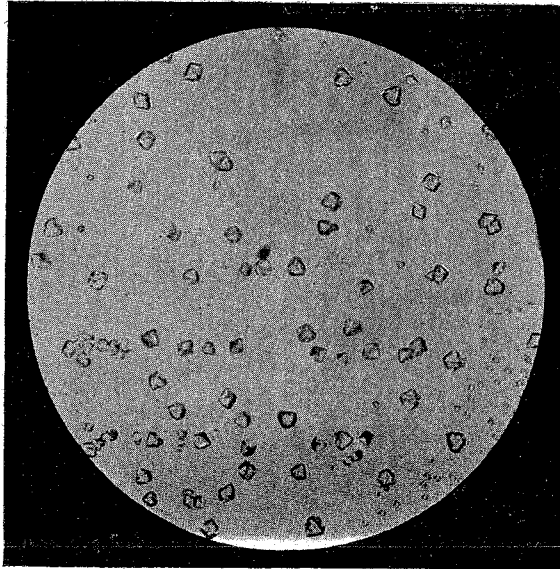


Fig. 6.

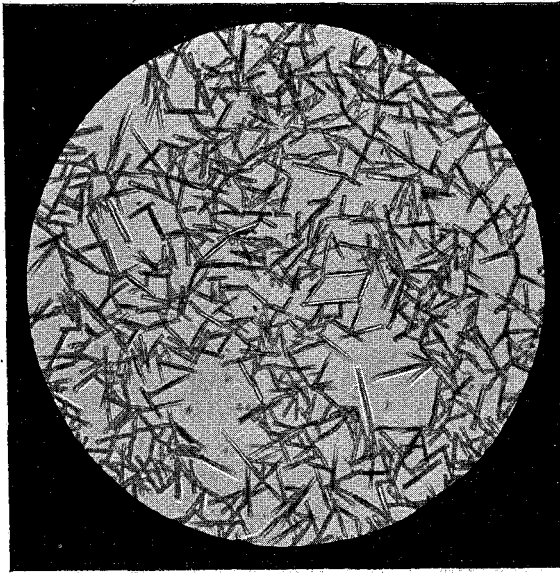


Fig. 7.

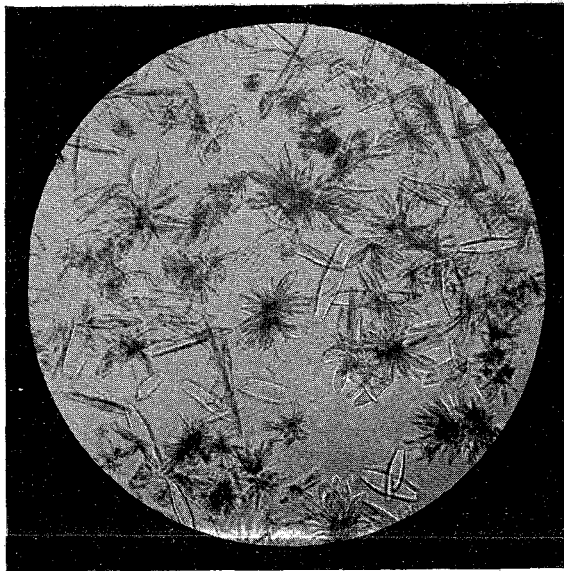


Fig. 8.

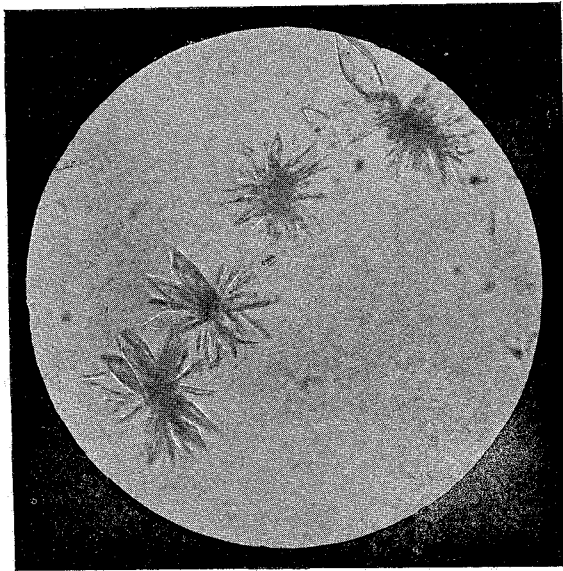


Fig. 8 bis.

Esta última reacción da además un medio práctico seguro para aumentar la sensibilidad de la reacción de *Tschmgaeff* y hacerla a la vez más nítida y precisa.

CALCIO

El selenito de sodio produce también una reacción específica muy sensible con las sales de calcio. Si se trata una solución al 1 % de *cloruro* de *calcio* con una gota de una solución saturada de selenito de sodio se forma al principio un precipitado blanco gelatinoso, el que se vuelve luego cristalino. El compuesto formado que es *selenito de calcio* se presenta al microscópio en forma de cristales lenticulares sueltos o reunidos en estrellas. (Fig. No 8). La misma reacción me dió también muy buenos resultados para el reconocimiento *in situ* del *calcio* en los cortes vegetales, así que puede emplearse útilmente en microquímica vegetal.

CESIO

Una buena reacción de este catión que he ensayado con éxito aún en las mezclas complejas es la siguiente: Se prepara una solución saturada en frío de sulfato de aluminio y de ella se añade una pequeña cantidad a una gota de la solución césica (sensibilidad 1 centésimo de microgramo y aún más) por medio de una varillita de vidrio frotando rápida y fuertemente sobre el porta-objeto. En breves instantes se forma un precipitado blanco cristalino que examinado al microscópio resulta estar formado por gruesos cristales de alumbre césico. Es la reacción inversa a la de *Behrens* para la identificación del *aluminio*, harto conocida por los microquímicos.

NUEVOS COMPLEJOS PIRIDINICOS Y QUINOLINICOS

A las reacciones ya descritas en trabajos anteriores debo agregar otras nuevas de los cationes *cobre*, *molíbdeno* y *uranio*.

COBRE

Si se trata una gota de una solución al 1 % de *cloruro* o *nitrato* de *cobre* con otra de *nitrito de sodio* y se añade luego por medio de una pluma de oro vestigios de *piridina* se forma un pre-

cipitado de color verde claro. Si se le observa al microscópio resulta constituido de prismas monoclinicos de color verde de nitrito de cobre y piridina y maclas del mismo compuesto. (Figs. Nros. 9 y 10). La misma reacción puede aplicarse con excelente resultado a las mezclas complejas que contienen el catión *cobre*.

MOLIBDENO

Se trata una gota de una solución al 1 % de molibdato alcalino con una gota de ácido clorhídrico (D. L. 19), luego con otra de *sulfocianuro de amonio* y se añade por último con una pluma de oro apenas vestigios de quinolina. Se forma un precipitado que observado al microscópio resulta formado por grandes cristales aislados y maclados de sulfocianuro de molibdeno y quinolina de color amarillo y amarillo anaranjado; formas monoclinicas. (Fig. N. 11).

URANIO

Se emplea una solución en acetona al 1 % de una sal soluble de uranio. Se toma luego una gota y se deposita en el centro de un porta-objeto. Luego se le agrega una gota de sulfocianuro de amonio, otra de dextrina (sol. conc.) y finalmente vestigios de quinolina. Se frota el todo rápidamente con una pequeña varilla de vidrio. Quedan entonces adheridas al porta-objeto unas estrías circulares amarillentas. Examinadas éstas al microscopio se ve que están formadas por numerosos cristales prismáticos del sistema monoclinico y de color amarillo verdoso claro. (Fig. N. 12).

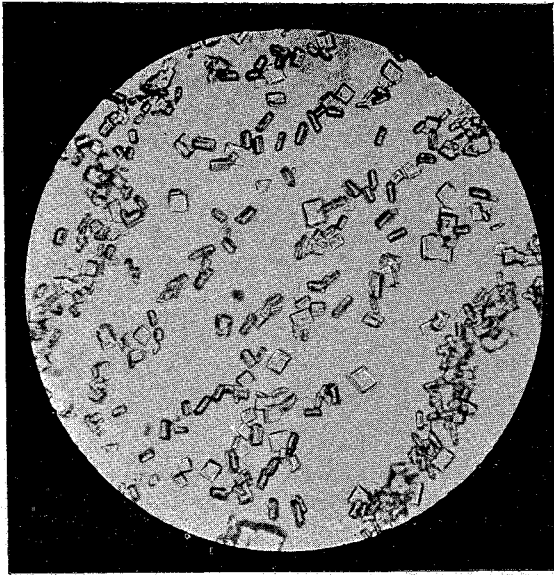


Fig. 9.

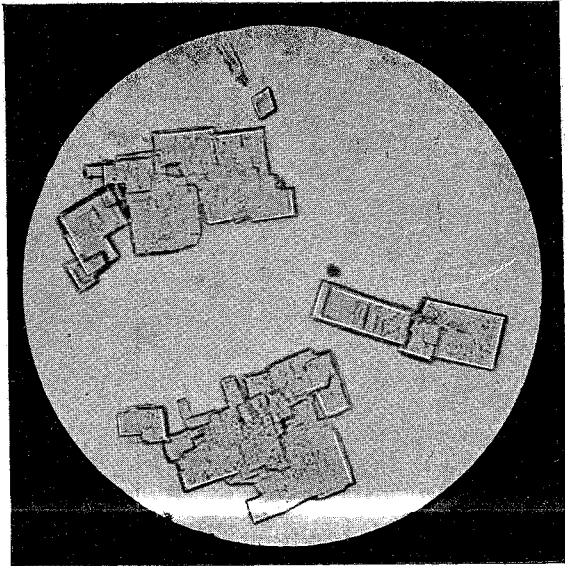


Fig. 10.

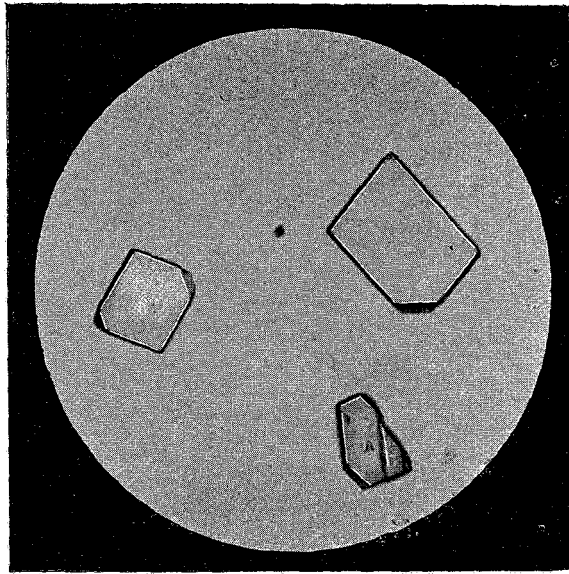


Fig. 11.

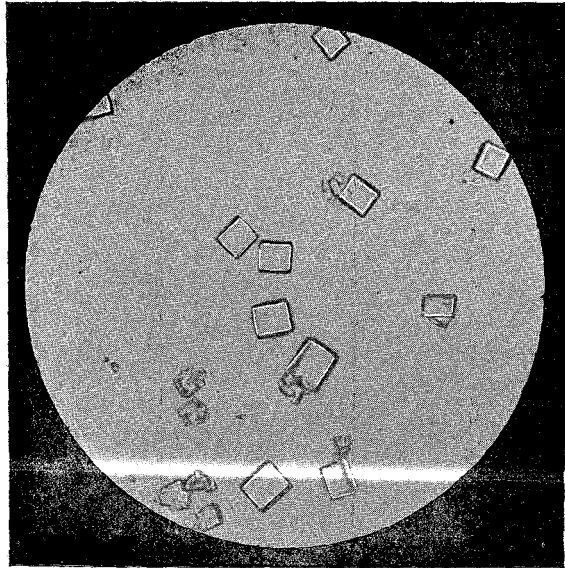


Fig. 12.