

# OCULTACION DE LOS IONES <sup>(1)</sup>

POR

SIRO ARRIBAS JIMENO

Profesor de la Facultad de Ciencias

Antes de iniciar el desarrollo del tema objeto de esta conferencia, deseo hacer constar claramente, para evitar posibles decepciones, que no van a oír una exposición erudita de un trabajo científico fruto de investigación personal, ni siquiera una disertación, mejor o peor hilvanada, sobre un asunto de actualidad, apasionante y sugestivo, muy en boga en conferencias de esta índole. Se trata más bien de una lección; y de una lección un tanto desordenada, que no se adapta a los límites normativos de un programa, pero sencilla y clara, dedicada especialmente a quienes inician sus actividades y afanes en los atrayentes problemas del análisis químico inorgánico cualitativo.

Mucho se ha escrito sobre los progresos realizados por la síntesis y los alcanzados por el análisis; y casi siempre se ha puesto de manifiesto que mientras la primera en el camino de la perfec-

---

(1) Conferencia dada en la Universidad de Oviedo durante el cursillo de invierno 1945-46.

ción y del desarrollo ha adquirido una importancia y un relieve que están fuera de toda duda, el análisis se ha quedado muy atrás en ese camino; ha caído en una especie de marasmo del cual no son capaces de sacarle el acúmulo de una abundante investigación analítica traducida en una copiosa bibliografía, ni la incorporación al análisis de métodos nuevos, basados en principios físico-químicos, tales como los espectroscópicos o polarográficos, métodos que por ahora han quedado restringidos a resolver casos particulares. Ya en el campo de la ironía, se ha llegado a decir, con evidente ligereza, que el que se dedica a la síntesis y al analista se encuentran aproximadamente en la misma relación en que están el escultor o el arquitecto y el picapedrero. Claro está, que no debe ni puede degradarse el análisis hasta ese punto; a fin de cuentas es el modesto picapedrero el que selecciona y ofrece sus materiales para que el arquitecto construya los edificios y el que, al final de la obra, dicta el visto bueno que será el certificado definitivo que acredite la bondad del trabajo.

Quizás al analista novel, o al poco práctico, le parezca excesiva la laboriosidad de los métodos analíticos, grande la molestia de algunos reactivos, mucha la inseguridad de ciertas conclusiones. Es cierto que el gran número de operaciones premiosas que tiene que ejecutar el analista en sus separaciones,—muchas de ellas ya preconizadas por Bunsen o Fresenius hace casi un siglo—le obligan a un trabajo agobiante para llegar algunas veces a resultados que ni satisfacen al operador ni están en consonancia con la labor efectuada.

Pero ello no quita importancia a la labor analítica. La investigación sigue su paso firme hacia horizontes más despejados. Muchos autores se han preocupado de renovar los métodos de análisis en sus dos aspectos: teórico y práctico. Ostwald en su libro «Los principios científicos de la Química Analítica», dió la pauta para que en otras publicaciones se clamase por una urgente evolución en los procedimientos didácticos clásicos del análisis que libere a esta asignatura de su servidumbre como auxiliar de la Quí-

mica general y la de suficiente carácter científico para convertirla en disciplina auténticamente independiente; que de ciencia puramente descriptiva y memorista en su parte teórica y excesivamente rutinaria en su parte práctica, se transforme en ciencia racional, clara y lógica, que concilie en armónico conjunto teoría y práctica como premisa fundamental para que el análisis químico adquiera la categoría que su importancia científica, pedagógica e incluso social es merecedor.

En la parte práctica, el ideal de todo buen analista es la resolución de sus problemas mediante procesos económicos y exactos. Economía en el tiempo, en el material y en el trabajo; exactitud en las determinaciones; seguridad plena en los resultados. Bastante se ha conseguido en la primera parte: las separaciones capilares y cromatográficas, los ensayos a la gota o al toque, los procesos microquímicos, favorecen extraordinariamente la economía; pero desgraciadamente la exactitud, en la mayoría de los casos, no va de acuerdo con ellos y por eso no se han impuesto definitivamente.

La meta del análisis químico cualitativo se encuentra, sin duda alguna, en un método que, evitando separaciones, utilice reacciones específicas y de sensibilidad adecuada al medio y características de la substancia, para todos los iones que pueda contener el problema. Claro es que las reacciones verdaderamente específicas son escasas y que muchas de ellas pecan de poco sensibles; de aquí las dificultades con que se tropieza para la consecución del método. Sin embargo, un conocimiento profundo de las propiedades de los iones, de las leyes por las que rigen las reacciones y de las circunstancias en que éstas tienen lugar, nos pueden sugerir recursos muy eficaces para tornar en específica una reacción que no lo es, o para variar la sensibilidad de las reacciones de manera conveniente.

Precisamente en estos cimientos teóricos se basan esos métodos, aún imperfectos, en los que se pretende haber encontrado nuevos procedimientos de análisis cualitativo sin separaciones en grupos analíticos. Y como la investigación analítica se dirige, en

gran parte, por ese camino, me ha parecido conveniente traer aquí, a modo de ensayo, dos lecciones dedicadas a esta interesante materia. La primera la título «Ocultación de los iones» y se refiere principalmente a la descripción y estudio de algunos fenómenos sencillos que influyen en la manera de hacer específicas reacciones que no lo son. En la segunda, bajo el título de «Reacciones analíticas inducidas», indico algunos procesos químicos que ejercen acción importante en la sensibilidad de las reacciones.

OCULTACION DE LOS IONES.—La mejor manera de eliminar la acción perturbadora de uno o de varios iones, es su separación como precipitado insoluble. Es el proceso de los métodos clásicos de análisis: precipitación en grupos mediante reactivos generales de selección para que la presencia de unos iones no moleste las reacciones de identificación de los siguientes. Pero esto es lento y no está de acuerdo con la premisa de economía establecida anteriormente. Existen otros recursos más sencillos y rápidos que muchas veces se pueden aprovechar con eficacia. Como las reacciones químicas son función de la concentración molar o iónica de las sustancias reaccionantes, la manera más sencilla de impedir que una reacción tenga lugar es rebajar esas concentraciones hasta el punto de que no se rebase la constante del producto de solubilidad si se trata de reacciones de precipitación, o que no se alcance el límite de perceptibilidad si se trata de reacciones de otro tipo.

Algunos autores llaman «enmascaramiento de los iones» al conjunto de procedimientos sencillos mediante los cuales se consiguen eliminar las interferencias molestas de los iones perturbadores; otros utilizan el sustantivo simulación o disimulación para designar el fenómeno, y a veces se emplea, con evidente deterioro del castellano, la palabra «complejamiento», como queriendo indicar que el proceso más interesante para inhibir la acción de un ión es aquél en el que se le incorpora a una combinación compleja. Como creo que es más oportuna, expresiva y castellana que las

anteriores la palabra «ocultación», la propongo y utilizo desde ahora.

Un ión puede ocultarse por cualquier procedimiento que disminuya su concentración hasta tal grado que su masa activa deje de influir en el equilibrio que nos interesa. La ocultación puede conseguirse: 1.º Por incorporación del ión molesto a una combinación poco disociada. 2.º Por formación de complejos. 3.º Efectuando un cambio de valencia adecuado. 4.º Por adición al líquido reaccionante de algún electrolito que por efecto del ión común rebaje hasta el límite que nos interese la concentración del ión perturbador.

Citaré algunos sencillos ejemplos del primer caso y estudiaré con más amplitud el segundo por ser el más general e importante.

1.º *Ocultación por formación de combinaciones poco disociadas.*—Feigl (1) ha propuesto un excelente reactivo para la plata; se conoce en el comercio con el nombre del autor y corresponde a la especie química p-dimetilamino-benciliden-rodamina. La solución acetónica o clorofórmica del reactivo produce con el catión argéntico un precipitado rojo rosado de tal sensibilidad que permite descubrir hasta 0,02 $\gamma$  de Ag<sup>+</sup> (2) en una gota, lo que corresponde a una dilución límite de 1/2.500.000. Se aplica la reacción para investigar indicios de plata en plomo y mediante ella es posible reconocer los escasos iones argénticos que restan al precipitar con el anión Cl<sup>-</sup>.

La ditizona o difeniltiocarbazona es uno de los mejores reactivos del plomo. El reactivo se prepara disolviendo 1 o 2 mlgs. de ditizona en 100 cc. de tetracloruro de carbono. El color verde del reactivo vira al rojo ladrillo del complejo interno correspondiente aun en presencia de trazas de plomo. En solución neutra el límite de perceptibilidad de la reacción es de 0,04  $\gamma$  de Pb<sup>++</sup> en una gota, correspondiente a una concentración límite de 1/1.250.000.

---

(1) F. Feigl.—Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.—Leipzig, 1935, pág. 144.

(2) Una  $\gamma$  equivale a la milésima de miligramo.

Las dos reacciones descritas son magníficas por su sensibilidad y por que son aplicables en ensayos a la gota. La ditizona se utiliza incluso en un método de valoración colorimétrica del plomo. Pero ambas vienen perturbadas por el catión mercúrico que forma compuestos coloreados con los reactivos. Se evita esta acción perturbadora y las reacciones resultan específicas, ocultando el mercurio con cianuro potásico; el cianuro mercúrico formado, soluble, está tan poco disociado que prácticamente no se considera como electrolito; sólo el sulfhídrico es capaz de precipitar el  $Hg^{++}$  y el  $Pd^{++}$  sustraer el  $CN'$  para formar precipitado insoluble. En general, se evita la acción molesta del mercurio en las reacciones ocultándole convenientemente en forma de cloruro o cianuro mercúricos poco disociados. Por la misma razón, cuando el  $CN'$  perturbe algún reconocimiento, se le oculta por adición de sal mercúrica, y así Montequí (1) propone para reconocer cloruros en presencia de cianuros el nitrato argento-mercúrico; si al añadir el reactivo hay precipitado persistente, existen cloruros.

Los molibdatos interfieren la reacción de la difenilcarbocida con el catión mercúrico o con los cromatos; la formación de un heteropoliácido bastante perfecto como el oxalomolíbico ( $MoO_3$ )<sub>2</sub>.  $C_2O_4H_2$  (en realidad se trata aquí de un verdadero complejo), oculta el molibdeno hasta el punto de que si el oxálico está en exceso, ya no es posible precipitar el molibdeno con  $SH_2$ , y si es el molíbico el que predomina entonces el oxálico ya no puede valorarse con permanganato ni precipitar con  $Ca^{++}$  en medio acético.

La apatencia del molíbico y del wolfrámico para formar heteropoliácidos, además de servir de base para ocultaciones adecuadas, puede aprovecharse analíticamente para reacciones muy útiles. En efecto por la unión del molibdeno en un heteropoliácido, se acrecienta el poder oxidante de la molécula, el molibdeno es más fácilmente reductible a grados de valencia inferiores y pue-

---

(1) R. Montequí.—Análisis Inorgánico Cualitativo.—Madrid, 1945, pág. 257.

de lograrse con sencillez la formación del molibdato de molibdenilo o azul de molibdeno. En este hecho se basa la siguiente interesante reacción de los silicatos: A unas gotas de la disolución problema, (si se trata de un residuo disolverle con sosa pura y reciente, o si es insoluble disgregarle previamente con carbonato sódico-potásico en crisol de níquel), se añade un poco de molibdato amónico en polvo, doble volumen de nítrico diluído y se calienta suavemente; se formará coloración amarilla del ácido silíceo-molibdico, si hay sílice. Después de frío se adiciona estannito sódico y recientemente preparado, o bien unas gotas de acetato de bencidina y acetato sódico sólido para rebajar la acidez; en ambos casos se producirá una coloración azul intensa. Con la bencidina resulta favorecida la reacción, puesto que además del azul de molibdeno se producirá por oxidación la combinación meroquinoide azul de la bencidina. Análogo fundamento tiene la identificación del fosfato y distinción del arseniato en un precipitado obtenido con mixtura magnesiana. Se añaden al precipitado unas gotas de acético hasta acidez, se pone una gota sobre un buen papel de filtro (de los empleados en cuantitativa), encima otra del reactivo nitro-molibdico después otra de acetato de bencidina; se expone la mancha a los vapores de amoniaco y cuando se haya neutralizado el ácido mineral aparecerá un color azul intenso si hay fosfatos. Cuando se trata de un arseniato la reacción es negativa por que el arsénico no exalta el poder oxidante del molibdeno en tan alto grado como el fosfórico. Según Feigl (1), por este procedimiento pueden reconocerse 1,5  $\gamma$  de ácido fosfórico junto a 1,5 mlgs. de ácido arsénico, es decir, en una relación de 1/1.000.

2.º *Ocultación por formación de complejos.*—Este método es el más general y corriente; incorporando el ión a los iones perturbadores al átomo central o a los ligandos de un complejo, se logra fácilmente que no se verifiquen reacciones molestas en el seno del sis-

---

(1) Feigl, op. cit., pág. 235.

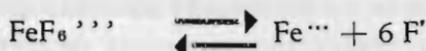
tema reaccionante. El complejo ha de ser de estabilidad adecuada, según lo que se trate de evitar o se pretenda encubrir.

Desde este punto de vista podemos hablar de un «grado de ocultación»; grado que dependerá, entre otras circunstancias, de los importantes factores siguientes: estabilidad del complejo, sensibilidad de la reacción que se trate de evitar, pH, variaciones del potencial de oxido-reducción.

Estudiemos la decoloración del complejo de color rojo intenso ferritociánico por el anión fluoruro: La mayor apetencia del fluor por formar complejo incoloro con el hierro obliga a un desplazamiento del anión tiociánico, produciéndose la decoloración.



El complejo ferrifluorhídrico, aunque muy perfecto, se encuentra algo disociado en sus iones:



Para un pH=2, el producto iónico o de estabilidad del complejo vale:

$$K_e = C_{\text{Fe}'''} \times C_{\text{F}'}^6 = 4.10^{-14}$$

Suponiendo que no haya exceso de alguno de los iones y que éstos procedan exclusivamente de la disociación del complejo, por cada ión férrico habrá seis iones fluoruro, o sea, la concentración iónica del segundo será seis veces mayor que la del primero. Escribiendo el producto de estabilidad en función exclusiva de  $\text{Fe}'''$   $C_{\text{Fe}'''} \times (6C_{\text{Fe}'''})^6 = 4.10^{-14}$  de donde  $C_{\text{Fe}'''} = 10^{-2.58}$  iones gr/litro

Como la sensibilidad de la reacción del  $\text{Fe}'''$  con el  $\text{SCN}'$  es tal que permite revelar hasta  $10^{-6}$  iones gr. por litro, resulta que por la adición de la cantidad teórica de fluoruro no se llegaría al grado de ocultación suficiente para que la reacción resultase negativa. Pero si se añade un exceso de  $\text{F}'$ , por ejemplo 10 veces más, entonces la concentración de ión  $\text{Fe}$  se hace un millón de veces más pequeña, sería igual a  $10^{-8.58}$ , el complejo quedaría decolorado y so-

lo un reactivo tan sensible que permita descubrir menos de  $10^{-8.58}$  iones gr. de  $\text{Fe}^{3+}$  por litro daría reacción positiva.

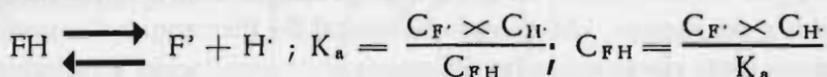
Es decir, el grado de ocultación depende, a la vez, de la estabilidad del complejo y de la sensibilidad de la reacción a evitar.

*Influencia del pH.*—Si se añade iones  $\text{H}^+$  a la solución del complejo ferrifluorhídrico, el  $\text{F}^-$ , base débil, acepta el protón para formar  $\text{FH}$  poco disociado por su naturaleza de ácido débil; en consecuencia, el complejo se disocia más y su estabilidad disminuye. En este caso el grado de ocultación, dentro de ciertos límites, es proporcional al  $\text{pH}$ , disminuye con la acidez.

Se puede establecer una relación matemática entre la concentración de ión férrico y el  $\text{pH}$ . Suponiendo que no haya exceso de reactivo, el  $\text{F}^-$  procedente de la disociación del complejo se encontrará en parte como anión libre y en parte formando  $\text{FH}$ . Se verificará entonces

$$6 C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{F}^-} + C_{\text{FH}} .$$

La concentración de  $\text{FH}$  viene definida por la constante de equilibrio del ácido



Substituyendo,  $6 C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{F}^-} + \frac{C_{\text{F}^-} \times C_{\text{H}^+}}{K_a} = C_{\text{F}^-} \left( 1 + \frac{C_{\text{H}^+}}{K_a} \right)$

Elevando a la sexta potencia y multiplicando por  $C_{\text{Fe}^{3+}}$ , se tiene:

$$6^6 C_{\text{Fe}^{3+}}^7 = C_{\text{Fe}^{3+}} \times C_{\text{F}^-}^6 \left( 1 + \frac{C_{\text{H}^+}}{K_a} \right)^6 = K_e \left( 1 + \frac{C_{\text{H}^+}}{K_a} \right)^6 ,$$

$$\text{de donde: } C_{\text{Fe}^{3+}} = \sqrt[7]{\frac{K_e}{6^6} \left( 1 + \frac{C_{\text{H}^+}}{K_a} \right)^6}$$

Si  $C_{\text{H}^+} < K_a$ , será  $\frac{C_{\text{H}^+}}{K_a} < 1$ ; a medida que disminuya la acidez esta fracción llegará a ser despreciable frente a 1, y entonces

$$C_{Fe^{3+}} = \sqrt[7]{\frac{K_e}{6^6}} = 10^{-2.58}, \quad \text{es decir, la teórica calculada}$$

antes; la  $C_{Fe^{3+}}$  no cambia y el grado de ocultación no varía. Pero si  $C_{H^+} > K_a$  la relación  $\frac{C_{H^+}}{K_a}$  aumenta tanto al aumentar la acidez

$$\text{que es 1 el término despreciable; en este caso } C_{Fe^{3+}} = \sqrt[7]{\frac{K_e}{6^6} \left( \frac{C_{H^+}}{K_a} \right)}$$

Se observa que aquí la  $C_{Fe^{3+}}$  es proporcional a  $C_{H^+}$  y que el complejo se destruye a medida que aumenta la acidez, o que disminuye el pH.

Como  $K_a = 10^{-4.8}$ , por encima de un pH = 4,8 la estabilidad del complejo no cambia; para un pH inferior a 4,8 el complejo se disocia más y produce los suficientes iones  $Fe^{3+}$  para evitar la ocultación.

*Influencia de la variación del potencial rédox.*—La desaparición de un ión por su ocultación en un complejo influye sobre el potencial rédox del sistema. Un ejemplo elemental de Electroquímica suministra ideas claras sobre las relaciones entre ocultación y variación del potencial: El Zn desplaza al catión  $Cu^{2+}$  de sus soluciones y le precipita; el equilibrio del sistema Zn/ $Cu^{2+}$  se alcanzará cuando sus potenciales calculados con arreglo a la fórmula de Nernst se equilibren:

$$\begin{aligned} E_o + \frac{0'058}{2} \log C_{Zu^{2+}} &= E_o + \frac{0'058}{2} \log C_{Cu^{2+}} \\ - 0'76 + \frac{0'058}{2} \log C_{Zu^{2+}} &= 0'35 + \frac{0'058}{2} \log C_{Cu^{2+}} \\ \log \frac{C_{Zu^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} &= \frac{2'22}{0'058} = 38 \quad , \quad \text{o sea : } \frac{C_{Zu^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = 10^{38} \end{aligned}$$

Es decir, prácticamente todo el cobre precipita.

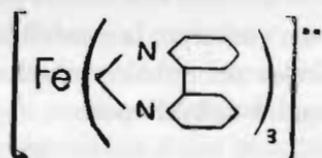
Sin embargo, si se añade a una disolución que contiene iones

Zn<sup>++</sup> y Cu<sup>++</sup>, cianuro alcalino en exceso para formar los complejos Zn (CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Cu (CN)<sub>3</sub><sup>-</sup>, por ser éste mucho más estable (K<sub>e</sub> = 5,10<sup>-28</sup>) que el del Zn, hay una desaparición casi completa de iones

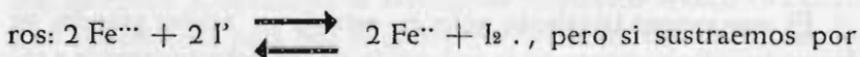
Cu<sup>++</sup>; la relación  $\frac{C_{Zn^{++}}}{C_{Cu^{++}}}$  se hace enseguida tan grande que llega a

ser bastante mayor que 10<sup>88</sup> y en consecuencia el Zn ya no precipita el Cu; sería al revés, introduciendo en la disolución cianurada una lámina de Cu se lograría formar sobre ella un depósito de Zn.

Merece citarse por sus aplicaciones analíticas el hecho de que la ocultación por formación de complejos estabiliza la valencia correspondiente. En efecto, las sales ferrosas son extraordinariamente inestables por su rápida oxidación al aire; pero es suficiente su ocultación en un complejo tan imperfecto como es la sal de Mhor (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, para estabilizarla hasta el punto de que sirve de base para la permanganimetría. Y si el complejo es muy perfecto, como el interno rojo intenso obtenido con el «x»-dipiridilo, en-



tonces es la sal férrica la que tiende a pasar a ferrosa en presencia de reductores débiles que en las condiciones corrientes no ejercen acción alguna.—En medio ácido, el catión férrico oxida a los ioduros:



pero si sustraemos por ocultación el Fe<sup>3+</sup> mediante adición de fluoruros, tartratos, etc., es posible valorar la sal ferrosa por iodometría, lo que significa una exaltación del poder reductor del ión ferroso. En general, puede decirse que la ocultación de un ión por formación de complejo, origina la exaltación de la aptitud reaccional del ión antagónico.

Conocida es la inestabilidad de las sales cuprosas; sin embargo, el complejo del Cu más perfecto conocido es el cuprocianuro

Cu(CN<sub>3</sub><sup>''</sup>) citado anteriormente, de estabilidad tal que el Cu ya no precipita con SH<sub>2</sub> en medio ácido a pesar del escaso producto de solubilidad del sulfuro de cobre, hecho que se utiliza en la marcha analítica para la investigación del cadmio en presencia de Cu<sup>''</sup>.

También es posible estabilizar el catión cúprico por su incorporación a un complejo hasta el punto de no ser reducido por substancia que en las condiciones corrientes obran sobre él. Por ejemplo, se puede determinar cuantitativamente el cobre por precipitación al estado de tiocianato de cupripiridina (SCN)<sub>2</sub> [Cu Py<sub>4</sub>] en cuya molécula se enfrentan tiocianato y cobre divalente sin reducción.

El catión cobáltico Co<sup>'''</sup> es muy inestable; sólo puede existir en medio ácido fuerte, puesto que el hidróxido Co(OH)<sub>3</sub> precipita a un pH bastante bajo. Por otra parte el potencial normal del sistema Co<sup>'''</sup> / Co<sup>''</sup> es tan elevado, (1,80 v.), que el Co<sup>'''</sup> reacciona con el agua, oxidándola:



Bien conocida es, sin embargo, la estabilidad de los complejos cianurados y amoniacales del cobalto trivalente. El potencial del sistema Co<sup>'''</sup> / Co<sup>''</sup> vendrá definido por:

$$E = 1,80 + 0,058 \log \frac{C_{\text{Co}''}}{C_{\text{Co}'''}}$$

La disminución de la concentración de ión cobáltico, hace disminuir también el potencial y cesa la reacción sobre el agua.

El manganeso trivalente solo es estable en acidez grande; se forma transitoriamente en la reducción de los permanganatos a sales manganosas. Los potenciales de los correspondientes sistemas son:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{4} \log \frac{C_{\text{Mn}}^{7+}}{C_{\text{Mn}}^{3+}}, \quad E' = E'_0 + 0,058 \log \frac{C_{\text{Mn}}^{3+}}{C_{\text{Mn}}^{2+}}$$

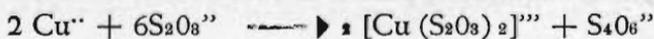
donde E<sub>0</sub> es bastante mayor que E'<sub>0</sub>'. Pero en presencia de iones F<sup>'</sup> la apetencia de éstos a formar con Mn<sup>'''</sup> el complejo MnF<sub>6</sub><sup>'''</sup>,

hace que E aumente y E' disminuya y, en consecuencia, la reducción tenga tendencia a estabilizarse al llegar a Mn<sup>+++</sup>, lo que es de tener muy en cuenta en las permanganimetrías.

La ocultación por formación de complejos constituye uno de los capítulos más interesantes de la Química Analítica. Los ejemplos precedentes habrán dado ya idea de su importancia. Su estudio es altamente sugestivo y su práctica ofrece nuevas posibilidades en el aprovechamiento de las reacciones analíticas.

Como parte final de esta conferencia, expondré nuevos ejemplos y citaré casos de ocultación, entresacados de los múltiples que el análisis nos ofrece, que son interesantes por su importancia práctica.

La dimetilglioxima es un excelente y conocido reactivo del Ni, casi específico; perturban la reacción, además de los iones platinoso y paladioso, Fe<sup>++</sup> Co<sup>++</sup> y Cu<sup>++</sup>. La acción molesta del Fe<sup>++</sup> y Co<sup>++</sup> se evita fácilmente; no así la del Cu<sup>++</sup> que es el verdadero perturbador y el que con más frecuencia acompaña al Ni, tanto en los minerales como en las aleaciones. Cuando la cantidad de cobre es superior a la del níquel—caso corriente—, no puede descubrirse este último con dimetilglioxima, en lugar del precipitado rojo se obtiene una coloración verde oscura; es necesaria la eliminación previa del cobre por electrolisis o por precipitación con sulfhídrico. Hay, sin embargo, un proceso de ocultación debido a J. Ranedo (1), mediante el cual es posible la determinación cuantitativa de níquel con dimetilglioxima aun en presencia de cantidades grandes de cobre. Consiste en la adición de tiosulfato sódico en cantidad conveniente para que el cobre quede oculto bajo la forma de complejo cuprotiosulfúrico que ya no ejerce acción sobre el reactivo.



(1) J. Ranedo.—Investigación y determinación cuali y cuantitativa del níquel por medio de la dimetilglioxima en presencia del cobre.—An. Soc. Esp. F. y Q., 32, 611, 1934.

G. Charlot (1), emplea la dimetilglioxima ferrosa, de color rojo intenso, como indicador de óxido-reducción para la investigación de ferricianuros en presencia de ferrocianuros. Prepara el reactivo de la manera siguiente: Añade a una gota de sulfato ferroso N/10, medio cc. de solución de dimetilglioxima al 1% y diluye con mezcla reguladora de amoníaco y cloruro amónico molar, para conseguir un pH aproximadamente igual a nueve, hasta color rosado débil. Añadiendo sobre el reactivo la solución problema gota a gota, si hay decoloración indica la presencia de ferricianuro. Como en medio alcalino se acrecienta el poder oxidante del ferricianuro en tal grado que el sistema ferri-ferrocianuro a un pH igual 9 alcanza un potencial normal igual a 0,45 v., resulta que esta reacción es casi específica; únicamente estorban los oxidantes energéticos en medio alcalino,  $I_2$ ,  $IO_3^-$ ,  $ClO^-$  etc. La concentración de iones ferrocianhídricos puede ser 10 veces más grande que la de los ferriciahídricos. Obsérvese cómo en esta reacción el grado de ocultación es tal que pueden enfrentarse hierro di y trivalente con hierro y ferricianuro sin que se formen los azules de Turnbull o de Prusia.

La separación cuantitativa de estaño y antimonio adoleció siempre de dificultades hasta que Wortman y Metzel resolvieron el problema añadiendo exceso de oxálico con el cual el ión estánnico forma un complejo de tal perfección que ya no precipita con  $SH_2$ , mientras que el antimonio puede hacerlo cuantitativamente en acidez adecuada. Este hecho ha sido incorporado por Curtman (2) a la marcha analítica corriente para la investigación de antimonio en presencia de estaño.

El exceso de fluoruro también impide la precipitación del estánnico por el sulfhídrico; pero si se añade ácido bórico, la mayor

---

(1) G. Charlot.—Nouvelle Méthode d'Analyse Qualitative.—París, 1942 Pág. 229.

(2) L. J. Curtman.—Análisis químico cualitativo.—3.<sup>a</sup> ed. esp.—Barcelona, 1944 pág. 311.

apetencia del fluor para formar complejo estable fluorbórico  $F_4B'$ , hace que el estánnico quede al descubierto y libre para precipitar sulfuro.

Un complejo del fluor de gran estabilidad es el que forma con el circonio, circunstancia en la que se fundamenta la conocida reacción de Böer de los fluoruros: se forma previamente la laca rojo violeta del circonio con el alizarinsulfonato sódico y se adiciona el problema; en presencia de fluoruro, la formación preferente del complejo  $ZrF_6''$ , origina la destrucción de la laca y el cambio de color al amarillo del colorante.

Muchos más ejemplos podría citar; pero ello me obligaría a salir de los límites de amenidad que forzosamente ha de presidir una disertación de tipo científico para que no caiga en la monotonía o en la aridez.

Y termino recordando a aquellos que se inician en el análisis químico que trabajen con ahinco y con fe, que no se desalienten en los primeros fracasos. Pocas partes de la Química serán tan atractivas y sugestivas como la práctica del análisis; será éste, si se quiere, trabajo oscuro, a veces pesado, de humilde picapedrero, pero que encierra la belleza, el atractivo y hasta el orgullo de poder penetrar en los secretos de la naturaleza, llegar hasta los cimientos mismos constitutivos de los edificios moleculares, descubrir la intimidad de los enlaces y, en suma, contribuir de un modo asombrosamente eficaz al desarrollo y progreso de la ciencia.

Oviedo, mayo de 1946.