

## ADDENDA A LA MICROQUÍMICA ESPECIAL

---

### I

#### *El sulfato de urotropina como nuevo reactivo microquímico*

El empleo de la *hexametilentetramina* o *urotropina* como reactivo microquímico para el reconocimiento analítico de varios cationes metálicos se encuentra mencionado por primera vez con la descripción de la técnica correspondiente en un trabajo de los químicos *R. Vivario* y *M. Wagenaar* <sup>(1)</sup>, del cual he aquí un resumen de las conclusiones finales: Con cloruro de *Pt* da la urotropina octaedros; sensibilidad hasta 0,5 microgramo de *Pt*.

El catión *Ir* produce con el mismo reactivo cristales isomorfos; sensibilidad hasta 2 microgramos.

El catión *Pd* da cristales amarillos claros característicos, los que se diferencian del *Pt* además de la forma por su anisotropía.

El catión *Au* forma con la urotropina abundantes cristales aciculares largos, simples y agrupados, rectos y encorvados, de color amarillo claro.

---

(1) *Pharm. Weekblatt* — 54, 157 (1917); *Chem. Zentralblatt* — 88, 244 (1917) *Zeitschrift für anal. chemie* — 58, 228 (1919) y 67, 298 (1925).

El catión *Os* da igual reacción que el *Pd*.

$SbCl^3$  da octaedros bien formados; por la adición previa de *IK* se obtienen cristales isomorfos de color amarillo claro.

Las sales de *Bi* dan igualmente octaedros, pero de mayor tamaño.

Las sales estañosas y estánicas dan reacciones similares; las de *As* no dan reacción con la urotropina.

Si bien en el trabajo de referencia figuran otras reacciones, como las de los cationes *Mo*, *W*, *Y*, *Er*, *Be*, *Zr*, *V*, *Th*, *Ag*, y *Hg* las he omitido deliberadamente, pues con excepción de las de los cationes *Ag* y *Hg* todas las demás por declaración de los mismos autores y según resulta de mis propias observaciones experimentales son de escasa importancia microquímica tanto por las dificultades de técnica como por su poca sensibilidad y especificidad.

Las de las sales de *Ag* y de *Hg* presentan el inconveniente de no ser aplicables a las mezclas complejas. Con respecto, luego, al catión *As* que da reacción negativa con la urotropina, suministra, en cambio, según mis ensayos personales, numerosos y grandes octaedros de color amarillo claro si se trata primero la solución clorhídrica arsenical con una pequeña gota de sol. sat. de *INa* hasta que el precipitado amarillo de ioduro de *As* que se forma al principio desaparezca después de remover todo con una varilla de vidrio y se agrega a continuación la urotropina de acuerdo a la técnica general.

Los cristales son isomorfos de los de *Sb*, *Bi* y *Sn* y permiten reconocer al *As* en las mezclas donde faltan aquéllos, lo cual puede comprobarse fácilmente por la reacción negativa que se obtiene al tratar la solución a analizar directamente con urotropina.

Posteriormente al trabajo de los señores *Vivarío* y *Wagenaar* se ha publicado sobre el mismo sujeto otro de menor extensión de *H. Cole* (2) en que se limita el empleo de la urotropina a la identificación de los siguientes cationes:

*Sb*, *Bi*, *Cd*, *Sn*, *Hg*, *Au*, *Pd*, *Pt* y *Ag*, usando *mutatis mutandis* la misma técnica de los autores alemanes.

(2) *Chimie et Industrie* — N° 2, pág. 265 (1924) y *Anales de la Asociación Química Argentina*, Tomo XII, N° 60, pág. 126.

Estas reacciones, salvo las del *Au* y de los cationes del grupo *Pt*, así como la del *Cd* (primas y tablas hexagonales grandes e incoloros) que resulta también en las mezclas complejas, no pueden considerarse como específicas y son por lo tanto de un valor microquímico menor que las ya conocidas y otras más recientes que figuran en mi trabajo: “*Nuevas contribuciones al análisis microquímico mineral*” publicado en esta misma revista.

Otras combinaciones metálico-urotropínicas con caracteres cristalográficos bien definidos, obtenidos macroquímicamente por varios autores, se hallan consignadas y descriptas en el V tomo de la *Chemische Krystallographie* de *Groth* (págs. 856|851), pero ninguna de ellas, según mis experiencias, es aplicable al análisis microquímico.

Lo propio puede decirse de los complejos urotropínicos citados en la obra de *Weinland* sobre *Introducción a la química de los compuestos complejos* (2ª edición).

En cambio, después de una serie de investigaciones infructuosas encontré en el *Sulfato de urotropina* (sol. sat.) y en el *SCN. NH<sup>4</sup>* (sol. sat.) agregados sucesivamente a soluciones diluídas de varias sales metálicas un reactivo nuevo, muy específico y sensible para el reconocimiento de los cationes *Co*, *Cu*, *Zn*, *Fe*, *V*, *Mo* e *In*.

A continuación transcribo los resultados obtenidos en cada caso con la descripción detallada de la técnica a emplearse para asegurar el éxito de las reacciones correspondientes.

#### COBALTO

Como de costumbre usé primero una solución de cloruro de cobalto al 1 °/°. A una pequeña gota de esta solución puesta en el centro de un porta-objeto se agrega otra igual de sol. sat. de sulfato de urotropina mezclando todo por medio de una varilla de vidrio. Luego, mediante una pluma de oro, se hace fluir por los bordes de la gota apenas unos vestigios de una solución saturada de *SCN. NH<sup>4</sup>*, y se espera unos instantes antes de colocar el cubre.

Se forman al principio unas partículas azules brillantes cuyo número aumenta rápidamente.

Examinado al microscopio dicho precipitado se ve que se

presenta en formas de prismas azules de varios tamaños (fig. N° 1).



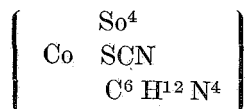
Figura N. 1  
Cristales de Cobalto con Sulfato de Urotropina

Observado su comportamiento óptico mediante el microscopio de polarización se nota que todos los cristales se presentan entre nícoles cruzados como *biáxicos* y tienen extinción oblicua; pertenecen por lo tanto al sistema triclínico.

Repetida la reacción con otra solución al uno por mil se forman con igual nitidez los cristales correspondientes.

Para determinar después la composición química cualitativa del compuesto complejo formado sequé primero con mucho cuidado con tiras delgadas de papel de filtro sobre el mismo porta-objeto el precipitado azul abundante obtenido con una sol. sat. de acetato de cobalto tratada con los reactivos arriba indicados. Luego al precipitado secado le agregué una gota de agua comprobando su insolubilidad. Volví a secarlo y lo traté después con una pequeña gota de ácido nítrico hasta disolución completa. En la solución nítrica investigué microquímicamente el *Co.* con sulfocianuro de amonio y de mercurio; la urotropina con sol. iodo iodurada; el anión  $SO_4$  con acetato de bencidina y por último el anión  $SCN$  con sol. sat. de  $NO_3$  Ag, obteniendo en todas las reacciones resultados positivos por la formación de los cristales típicos correspondientes.

Sin pretender dar una fórmula definitiva del nuevo complejo, para lo cual precisaría determinaciones físico-químicas especiales, teniendo sin embargo en cuenta que la nueva sustancia es un no electrolito y que el cobalto en la mayoría de sus combinaciones complejas presenta el número de coordinación igual a 6, no es seguramente aventurado asignarle provisoriamente la fórmula



## COBRE

Se emplea la misma técnica descripta anteriormente obteniéndose un precipitado amarillo, el que observado al microscopio preséntase en tablas de color amarillo claro (Fig. N° 2) y en formas típicas de crecimiento de color rojo pardo (Fig. N° 3).

Sus caracteres ópticos son iguales a los del compuesto anterior, y por analogía, salvo el átomo molecular que en este caso es el *Cu*, la fórmula probable es similar a la del cobalto.

## ZINC

Técnica igual. El precipitado blanco que se forma presenta examinado al microscopio una multitud de esqueletos de cristales de forma característica (Fig. N° 4).

Con respecto a la sensibilidad de la reacción y a la composición del complejo valen las mismas observaciones hechas acerca del *Co*.

## HIERRO

Con la misma técnica se obtiene un precipitado abundante de color rojo subido. Observado al microscopio presenta las formas reproducidas en la microfotografía correspondiente. (Fig. N° 5).

## VANADIO

Siguiendo la técnica descripta más arriba se obtiene un precipitado abundante de color rojo claro. Las formas cristalizadas de dicho precipitado son las de la fig. N° 6.



Fig. No. 2  
Cristales de cobre con sulfato de urotropina

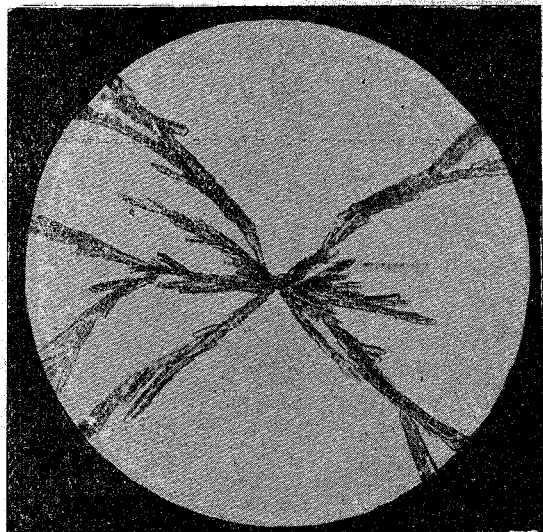


Fig. No. 3  
Cristales de cobre con sulfato de urotropina

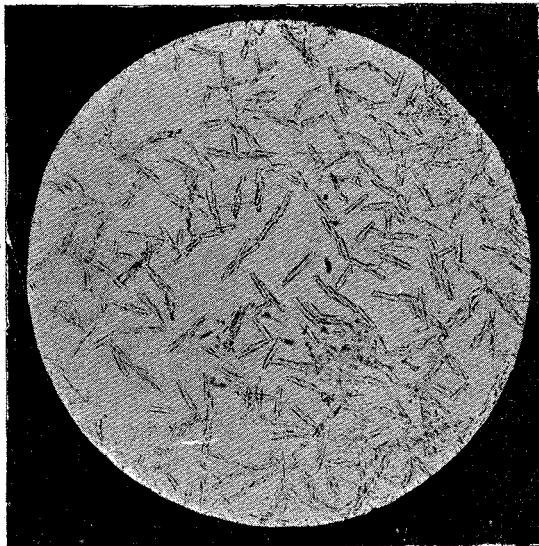


Fig. No. 4  
Cristales de Zinc con sulfato de urotropina

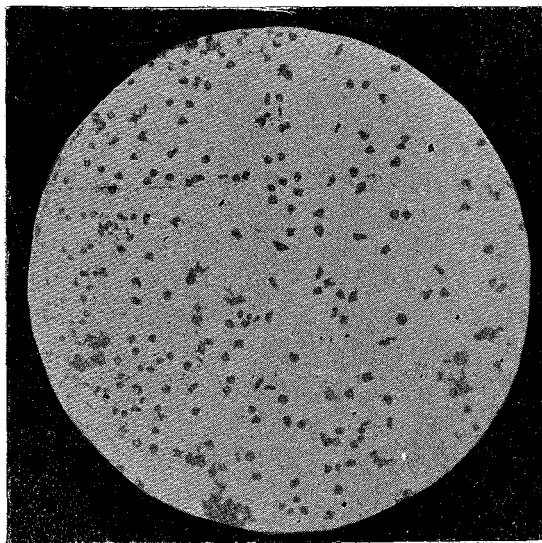


Fig. No. 5  
Cristales de Hierro con cristales de urotropina

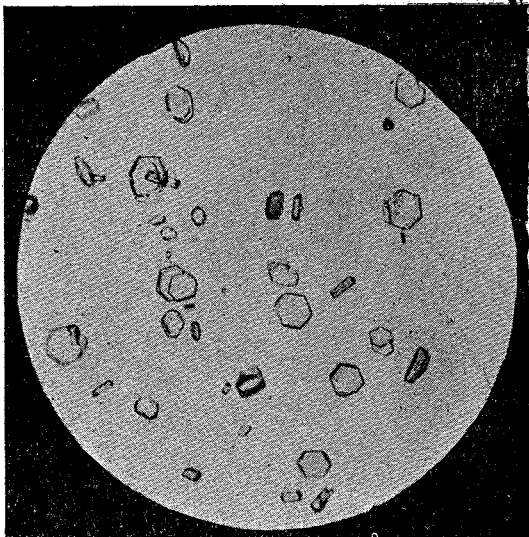
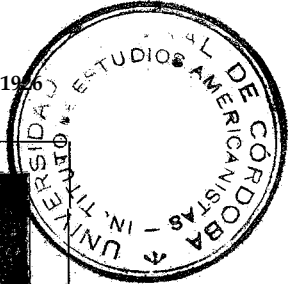


Fig. No. 6  
Cristales de Vanadio con sulfato de urotropina

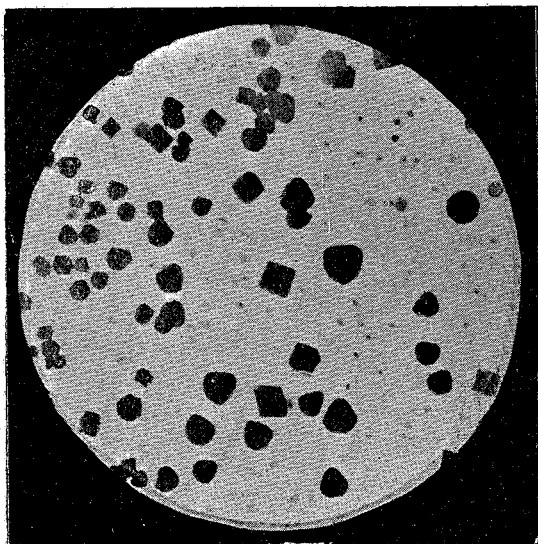


Fig. No. 7  
Cristales de Molibdeno con sulfato de urotropina



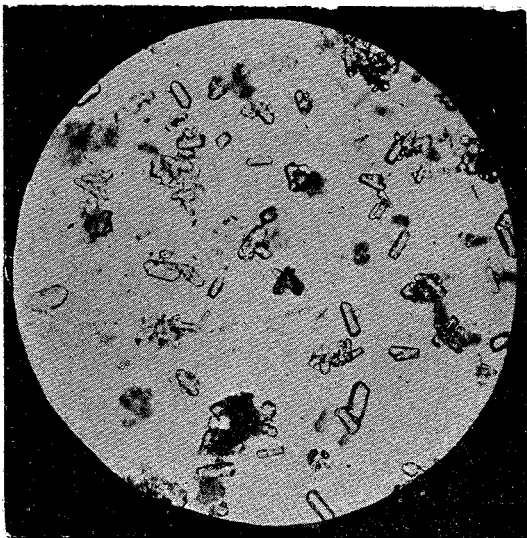


Fig. No. 8  
Cristales de Molibdeno con sulfato de urotropina

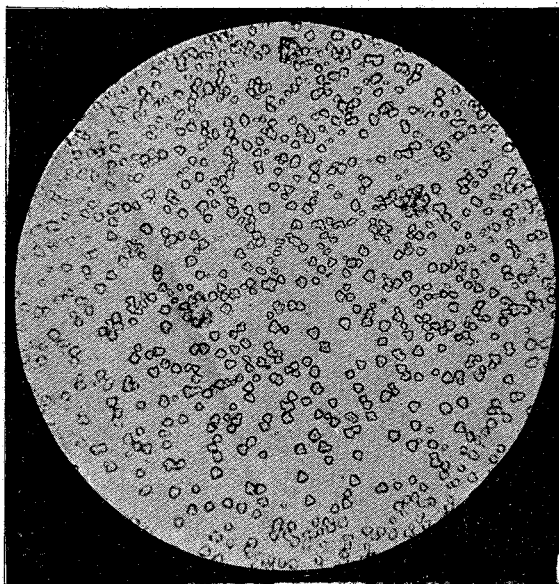


Fig. No. 9  
Cristales de Indio con sulfato de urotropina

## MOLIBDENO

A una gota de la solución al 1 ‰ de molibdato de amonio se agrega primero sobre el porta-objeto, mediante una pluma de oro, una pequeña cantidad de ácido nítrico y luego otra gotita de sol. saturada de  $\text{SCN.NH}_4$  hasta que el líquido tome un color amarillo y por último se hace fluir por los bordes del líquido bien mezclado previamente una cantidad mínima de sol. sat. de sulfato de urotropina, esperando después unos instantes antes de colocar el cubre.

El precipitado amarillo anaranjado que se obtiene presenta observado al microscopio las formas cristalinas representadas en las Figs. Nos. 7 y 8, siendo rojas las primeras y amarillas las segundas.

## INDIO

Técnica igual a los casos anteriores del *Mo*. El precipitado blanco obtenido examinado al microscopio presenta cristales y formas de crecimiento blanco-rosados como las reproducidas en la micrografía N° 9.

## II

*La Piperacina como reactivo microquímico*

En otro trabajo hice conocer el empleo de la Piperacina en microquímica describiendo los complejos que resultan de la unión de esa sustancia con la pirocatequina (sol. acética) en soluciones de compuestos de *V*, *Mo* y *W*.

Ahora ampliaré dicho estudio describiendo unas nuevas reacciones microquímicas que encontré y en las que interviene también la piperacina como reactivo principal.

Las sales empleadas fueron  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  y  $\text{AuCl}_3$  en soluciones al 1 ‰.

## ANTIMONIO

Se trata una gota de la solución puesta en el medio de un porta-objeto con otra igual de sol. sat.  $\text{INa}$  hasta coloración amarilla intensa y luego se hace fluir lentamente por los bordes del líquido una pequeña cantidad de sol. acetónica de piperacina. Se produce inmediatamente un precipitado amarillo brillante, el que

examinado al microscopio presenta las formas de tablas y prismas oblicuos de color amarillo de oro; sistema monoclinico. (Fig. N° 10).

#### BISMUTO

Técnica igual a la anterior. Se obtiene un precipitado abundante de color rojo, el que observado luego al microscopio presenta las formas de tablas y prismas oblicuos de color rojo intenso; sistema monoclinico. (Fig. N° 11).

#### ORO

Se trata una gota de la solución con otra igual de la sol. saturada de BrNa hasta coloración rojiza, y luego se hace fluir lentamente por los bordes del líquido una mínima cantidad de sol. acetónica de piperacina. Se forma un precipitado abundante de color rojo, el que observado luego al microscopio preséntase en tablas y prismas oblicuos, amarillos algunos y los demás rojos intensos. (Figs. N° 12 y 12 bis).

Prof. Dr. ARDOINO MARTINI.

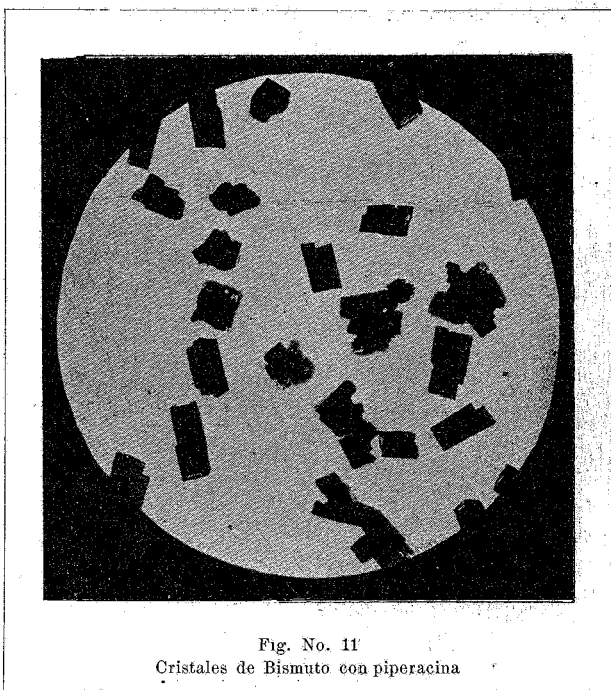
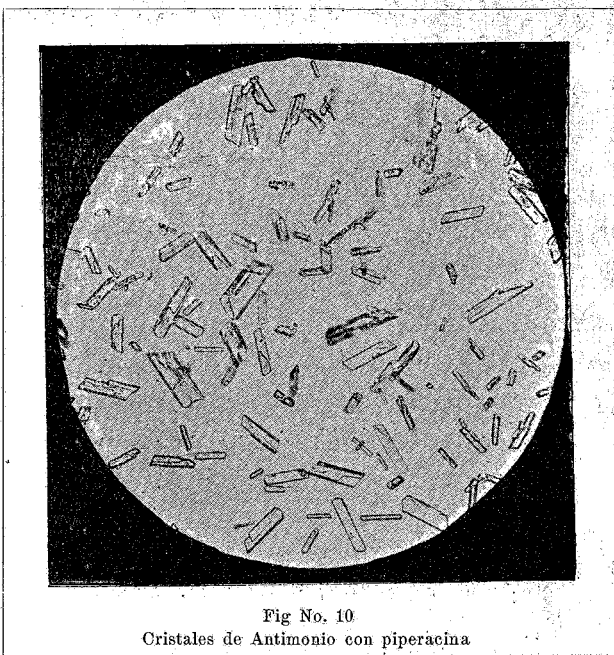




Fig. No. 12  
Cristales de Oro con piperacina

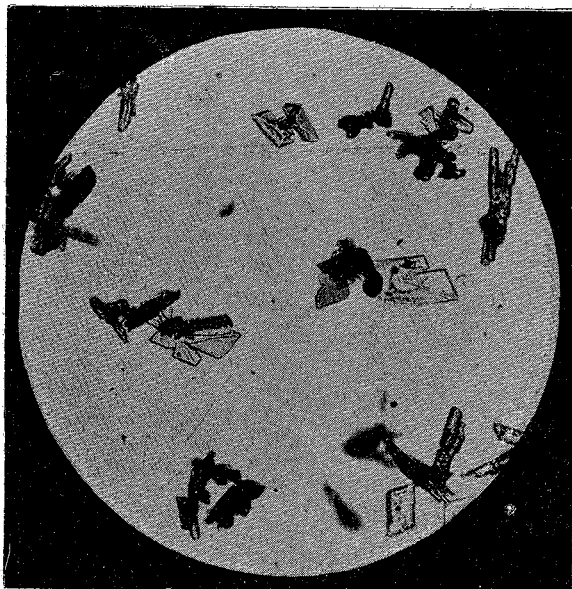


Fig. No. 12 bis  
Cristales de Oro con piperacina