



Nuevas reacciones con sulfocianuros complejos

Por el

DR. D. JOSE SIERRA JIMENEZ (†)

OBJETO DEL TRABAJO

El uso analítico de reacciones de coprecipitación para reconocimiento del medio adsorbente o bien del adsorbido, se extiende más cada día. Algunas por su gran sensibilidad—como por ejemplo la de coprecipitación del $K.MnO_4$ por el $Ba.SO_4$ —incluso figuran ya entre las recomendadas por la Comisión Internacional de Reacciones y Reactivos Analíticos Nuevos de la Unión Internacional de Química (1). Otras reacciones también seleccionadas, tal como la de Montequí, para el Cu^{2+} , obedecen igualmente en su mecanismo a esta clase de procesos de adsorción, aunque hasta estos últimos tiempos no se habían incluido como catalogables en dicho tipo.

El estudio de la mayor cantidad posible de reacciones de esta clase es una labor de investigación previa, necesaria para el desarrollo de los más modernos métodos de reconocimiento por vía cromatográfica, cuya importancia actual, de todos conocida, es innecesario ponderar.

En tal sentido y por el gran número de reacciones, coloreadas muchas de ellas, de gran interés que origina el ion CNS^- con los iones metálicos, y por el gran poder adsorbente que muestran los sulfocianuros complejos insolubles, tales como, por ejemplo, el mercurisulfocianuro de cinc, el



argentosulfocianuro de cinc y alguno otros mercurisulfocianuros insolubles, decidimos estudiar las posibles reacciones determinadas por el arrastre, mediante aquellas especies, de diferentes sulfocianuros metálicos.

Esta dirección de trabajo incluiría, para ser verdaderamente sistemática, diversas reacciones más o menos estudiadas, pero ya mencionadas en la bibliografía, y algunos procesos de adsorción por sulfocianuros complejos de sulfocianuros metálicos sencillos, que después de llevarnos un cierto tiempo de labor no nos condujo a reacciones útiles analíticamente. Por tales motivos, y en honor a la brevedad, se han omitido.

Queda la memoria constituída únicamente por aquellas reacciones sensibles y absolutamente originales que hemos descubierto en este campo de trabajo y que pueden, a nuestro juicio, parangonarse con otros reconocimientos cualitativos bien calificados por la crítica.

Así presentamos, una nueva reacción analítica del ión Bi^{3+} de gran sensibilidad y de color rosa destacable. Otra reacción para el Pb^{2+} que, aunque inferior a la anterior, es sin embargo aceptable y vistosa. Y también damos cuenta de una nueva reacción del Ag^+ que puede servirnos además para el reconocimiento de los iones Hg^{2+} y Hg_2^{2+} procediendo en determinadas condiciones. Incidentalmente señalamos la posibilidad de utilizar la hidrólisis de los argentosulfocianuros para un reconocimiento microquímico de los iones Ag^+ , aunque la sensibilidad que se logra no sea excesiva. Y se ensaya una sistemática de aplicación de las reacciones analíticas mediante sulfocianuros complejos, con las miras posteriores cromatográficas a que antes aludíamos, del que presentamos los resultados referentes al primer grupo analítico de cationes que es el que llevamos más avanzado.

Finalmente, al pretender utilizar las propiedades adsorbentes del mercurisulfocianuro de cobre nos encontramos, entre los casos examinados, con una reacción de carácter no adsorbente que resultó de altísima sensibilidad para el cobre, similar, aunque desde luego mejor que la conocida reacción de Feigl, y de la que presentamos el estudio cualitativo, pues de sus posibilidades cuantitativas, no incluidas en esta tesis, nos ocupamos en la actualidad.

I

REACCION ANALITICA DEL COBRE

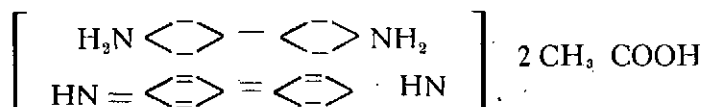
Como es sabido, el ión cúprico reacciona con los mercurisulfocianuros alcalinos, dando lugar a un precipitado verde de mercurisulfocianuro de cobre (2). Cuando la disolución está excesivamente diluída, ya no se produce dicho precipitado. En efecto, si la concentración es del orden del 10^{-2} %, el precipitado tarda unos minutos en producirse y para concentraciones inferiores al 10^{-3} % la disolución queda perfectamente incolora y transparente. Si a continuación se agrega una gota de disolución de acetato de bencidina, el líquido se tiñe de azul intenso y enseguida se produce un precipitado del mismo color.

El empleo de la bencidina como uno de los constituyentes de algunas reacciones empleadas para el reconocimiento del cobre es familiar para todo analista. Así F. Feigl y E. Neuber (3), L. Kuhlberg (4) y Spacu (5), entre otros, nos han dado a conocer las excelentes reacciones de las sales de cobre, en presencia de bencidina, con los sulfocianuros, cianuros, bromuros e ioduros alcalinos.

Sobre el empleo del mercurisulfocianuro potásico y la bencidina con las sales de cobre nada se encuentra en la bibliografía, ni tampoco hay mención alguna sobre esta reacción desde el punto de vista inorgánico.

El mecanismo de las reacciones con bencidina no está aún bien explicado.

Según Feigl, la reacción consiste en la oxidación de la base orgánica $\text{HN}_2 \langle \rangle - \langle \rangle \text{NH}_2$, $2 \text{CH}_3 \text{COOH}$. con formación del compuesto meriquinoide azul



incrementándose el potencial de oxidación realizado por el ion Cu^{2+} al



transformarse en Cu^+ , por la desaparición en la disolución de los iones Cu^+ debido a formarse haluros insolubles.

Para G. Spacu (5) la reacción del cobre con ioduro potásico y bencidina conduce a la formación de combinaciones definidas muy insolubles del tipo $[\text{Cu}, \text{bencidina}] \text{I}$, a las que se debe el color.

Tettamenzi (6), apoyándose en trabajos de Willstätter y Piccard (7) ha señalado que en el caso del cobre como en el de todas las reacciones de oxidación con la bencidina y otras aminas aromáticas se forman cuerpos de la fórmula últimamente indicada de tipo quinhidrona; posteriormente G. Spacu y C. G. Maccarovici (8) insisten de nuevo sobre la formación de compuestos definidos entre el cobre y los demás reactivos citados.

Ahora bien, nosotros creemos que en la reacción del cobre con sulfocianuro potásico y bencidina, si sólo se tratara de una oxidación de la base orgánica, la sensibilidad sería aproximadamente la misma que en la nueva reacción con mercurisulfocianuro, que en este trabajo proponemos. Esto está en disconformidad con la experiencia, pues la sensibilidad de nuestra reacción es casi cien veces la del sulfocianuro. Además, las propiedades de los precipitados que se obtienen se diferencian marcadamente. Así, hemos comprobado que si la reacción se realiza con sulfocianuro, y se hierve prolongadamente la suspensión del precipitado, se transforma en un depósito más o menos negro, por pérdida de su color original; es decir, que las cosas ocurren como si se hubiera descompuesto el supuesto sulfocianuro de $[\text{cobre-bencidina}]$ de Spacu.

En cambio, con acetato de bencidina y mercurisulfocianuro potásico, añadidos en este orden y con exceso de bencidina, obtenemos un precipitado violeta que podemos hervir sin que pierda su color. A lo sumo, cuando las concentraciones en cobre son ya muy pequeñas, desaparece el precipitado violeta o azul para reaparecer casi totalmente por enfriamiento.

Estas dos razones en pro de la formación de especies definidas con participación del cobre (es decir, diferencia de sensibilidad entre las reacciones con sulfocianuro y mercurisulfocianuro, y el distinto comportamiento observado durante la ebullición) nos inclinan hacia el punto de vista de Spacu. Mas no consideramos atinada la fórmula: $(\text{Cu}, \text{bencidina}) \text{CNS}$, pues la identidad de color con las demás combinaciones merquinoides de oxidación de la bencidina, obtenidas con oxidantes cualesquiera, inducen a admitir como más lógico que sean dichos cuerpos merquinoides, previamente formados, los que se coordinen con el Cu^{2+} comunicando a la especie resultante su fuerte color azul.

En efecto, no hay ninguna razón para que no tenga lugar el proceso de oxidación de la bencidina por el Cu^{2+} al transformarse en Cu^+ . Por



otra parte, se comprueba perfectamente la desaparición de los iones cobre del medio, después de obtenerse el precipitado por adición de los reactivos en cantidad suficiente.

Tampoco tomamos en consideración la posibilidad de que precipite una mezcla del compuesto merquinoide con sulfocianuro de cobre, en un caso, o mercurisulfocianuro en el otro, porque hemos podido comprobar al microscopio que, si la cantidad de acetato de bencidina es suficiente, no se forma más que una sola clase de precipitado en cada caso y no una mezcla. Además, si se tratara de una mezcla de tal naturaleza debería ser más estable en la ebullición precisamente la precipitada con sulfocianuro, por ser de mayor insolubilidad el sulfocianuro cuproso que el mercurisulfocianuro correspondiente de cobre, y como ya se expuso, los resultados que obtuvimos indicaban precisamente lo contrario.

Si a los hechos expuestos unimos que la formación de complejos de mercurisulfocianuros de metales coordinados con aminas ha sido dada a conocer por el propio Spacu (9) no resultará, por consiguiente, ilógico aceptar como posible el mismo mecanismo para nuestra propia reacción.

¿Podría utilizarse entonces esta reacción con fines cuantitativos? Sólo con la condición de que los cristales individuales (violetas por reflexión y verdes oscuros por refracción) que se observan en el microscopio, no sean cristales mixtos con participación conjunta del Cu^{2+} y Cu^+ en los compuestos de coordinación antes citados; pues en tales circunstancias no sería utilizable con aquellas miras.

No nos atrevemos de momento a afirmar nada en tal sentido, pues en nuestros primeros intentos de aplicar el método a la dosificación colorimétrica de indicios de cobre, y no obstante haberse logrado la coloración por el empleo de la pectina como coloide protector, los resultados numéricos conseguidos defraudaron nuestras esperanzas. Ello no obstante proseguimos este trabajo, aunque en todo caso no resulta indispensable para esta Memoria enfocada toda ella en sentido estrictamente cualitativo. Esta es también la causa por la que no hemos realizado aún los análisis cuantitativos del producto.

Finalmente no queremos terminar esta información crítica sin dejar de expresar nuestra satisfacción por los resultados conseguidos en la reacción con mercurisulfocianuro potásico que damos a conocer.

Efectivamente, aunque en la obra de Feigl (10) incluye el empleo indistintamente de los ioduros, bromuros, cianuros y sulfocianuros en la reacción del cobre con bencidina, no deja de advertirse la diferencia de sensibilidad que es mucho mayor en el caso de los ioduros. Mas los ioduros tienen una difultad grande en su empleo. Esta se debe a que el iodo que queda en libertad, pasado algún tiempo, en las disoluciones de ioduros, por la acción del oxígeno del aire, de la luz y del carbónico,



puede dar la misma reacción coloreada de cobre por sí solo. En segundo término, la alta concentración en el haluro que se usa (con el bromuro llega a aconsejarse saturada) puede determinar en el caso del ioduro, que es el que la dá más sensible, que se ponga en libertad el yodo si hay en el medio otros oxidantes, incluso débiles.

El empleo del mercurisulfocianuro al que corresponde una sensibilidad algo mayor que la del ioduro no presenta, como se comprende, tales restricciones. Además, como se verá a continuación, el número de incompatibilidades o interferencias es bastante menor y aún se logra reducir por la presencia de los iones F^- que en ocasiones se aconseja.

También, para reducir las incompatibilidades aconsejamos la adición en primer término del mercurisulfocianuro y después del acetato de bencidina para precipitar previamente muchos iones metálicos que podrían interferir si se encontraran en muy fuertes concentraciones.

La reacción resulta también más sensible, de mejor tonalidad de color y con menores interferencias que la de Shakhkerdian, recomendada por la Comisión.

Reactivos

1) Disolución acuosa de mercurisulfocianuro potásico al 25 %. Se aconseja preferentemente la sal potásica, pues los ensayos comparativos efectuados muestran ventajas claras de esta sal sobre las de sodio y amonio. El método más escrupuloso para la obtención del reactivo consiste en disolver sulfocianuro de mercurio en disolución de sulfocianuro potásico. Se disuelven 38 gr. de KCNS en 100 c. c. de agua (bidestilada en recipientes de vidrio) y a continuación se añaden 62 gr. de $Hg(CNS)_2$. Se filtra y diluye hasta 400 c. c. con agua bidestilada. Se obtiene así una disolución de mercurisulfocianuro potásico $[Hg(CNS)_4]K_2$ al 25 %.

También puede obtenerse haciendo reaccionar las cantidades estequiométricas de $Hg(NO_3)_2$ y KCNS en el volumen adecuado de líquido para alcanzar aquella concentración.

2) Disolución de acetato de bencidina al 0'7 %.

A unos 0'4 gr. de bencidina se le añaden 4 c. c. de ácido acético glacial y se calienta hasta disolución completa. La disolución transparente obtenida se vierte caliente sobre unos 95 c. c. de agua bidestilada, a ebullición, y se filtra.

Se conserva en frascos de color topacio; aun así este reactivo envejece rápidamente y no debe usarse cuando haya transcurrido más de dos meses desde su preparación.



METODO EXPERIMENTAL

A medio centímetro cúbico de la disolución de iones cúpricos se le añade una gota de disolución de mercurisulfocianuro potásico y otra de acetato de bencidina. Se produce inmediatamente una coloración azul intensa y precipitado del mismo color.

La reacción puede realizarse igualmente en la placa de gotas empleando sólo dos gotas del líquido problema.

SENSIBILIDAD DE LA REACCION

Los ensayos se han efectuado con disoluciones de sulfato de cobre. La disolución inicial de la sal, que contenía un 2 % de Cu^{2+} , fué diluída gradualmente hasta cinco veces su volumen cada muestra sucesiva para obtener disoluciones de concentraciones progresivamente decrecientes al 4×10^{-1} %, 8×10^{-2} %, $1'6 \times 10^{-2}$ %, $3'2 \times 10^{-3}$ %, $6'4 \times 10^{-4}$ %, $1'28 \times 10^{-4}$ % y $2'56 \times 10^{-5}$ %.

Las dos últimas disoluciones fueron preparadas en agua bidestilada en recipientes de vidrio, al igual que los reactivos.

Describimos las pruebas de sensibilidad en forma comparativa con algunas reacciones típicas del Cu^{2+} . De esta forma son más explícitos los ensayos realizados, puesto que los resultados obtenidos se refieren en todos los casos, a las mismas disoluciones de ion cobre.

Los reactivos se añaden siempre, mediante pipetas muy finas, en gotas diminutas rigurosamente contadas.

Disoluciones de Cu^{2+} al 2 % y 4×10^{-1} %.

A estas concentraciones, relativamente elevadas, resultan perfectamente positivas todas las reacciones usuales del ión cobre.



Disoluciones de Cu^{2+} al 8×10^{-2} %.

Con yoduro potásico la disolución toma color débilmente amarillo, al mismo tiempo que se enturbia algo. Es aproximadamente la dilución límite para esta reacción.

La potasa reacciona todavía claramente con la disolución de Cu^{2+} dando coloración azul celeste.

El mercurisulfocianuro potásico produce un abundante precipitado verde.

Disolución de Cu^{2+} al $1,6 \times 10^{-2}$ %.

La potasa al 20 % produce sólo un cambio de tonalidad, casi imperceptible, sobre la disolución incolora de Cu^{2+} $1,6 \times 10^{-2}$ %.

El límite de dilución para dicha reacción está comprendido entre este valor y el del ensayo anterior.

El sulfocianuro potásico 25 % colorea todavía de verde claro esta disolución de Cu^{2+} .

Con mercurisulfocianuro potásico se forma un ligero precipitado verde, después de agitar.

Disolución de Cu^{2+} al $3,2 \times 10^{-3}$ %.

La reacción es ya negativa con el sulfocianuro potásico.

También queda rebasado el límite de dilución para la reacción de Feigl (11); sólo se obtienen una debilísima tonalidad azul celeste cuando a 0,5 c. c. de la disolución de Cu^{2+} se añade una gota de KCNS 25% y otra de bencidina.

El ferrocianuro potásico, considerado también como un reactivo de gran sensibilidad sólo dá a esta dilución una coloración levemente parda.

El reactivo de Feigl-Montequi (mercurisulfocianuro alcalino y sal de cinc) produce todavía el precipitado violeta característico.

Se bordea el límite para la reacción (12) con salicilato, amoniaco, bencidina y cianuro, seleccionada por la Comisión Internacional de Nuevos Reactivos Químicos.

La coloración rosa violeta es ya apenas perceptible y muy dudosa.

La reacción propuesta, con mercurisulfocianuro y bencidina, tiñe intensamente de azul la disolución y produce enseguida el precipitado del mismo color.

Disolución de Cu^{2+} al $6'4 \times 10^{-4}$ %.

Para esta débil concentración se obtienen resultados absolutamente negativos con el ferrocianuro y aún con la reacción de Feigl.

Con mercurisulfocianuro y bencidina la disolución sigue tiñéndose en azul celeste con formación inmediata de precipitado del mismo color.

Disolución de Cu^{2+} al $1'28 \times 10^{-4}$ %.

La reacción propuesta por nosotros persiste perfectamente positiva.

Disolución de Cu^{2+} al $2'56 \times 10^{-5}$ %.

Durante un instante se observa la coloración azul celeste al caer la gota de bencidina, pero desaparece enseguida dejando la disolución incolora; poco después se forma el precipitado blanco de mercurisulfocianuro de bencidina. Es preciso buscar el límite de dilución entre los dos últimos valores.

Disolución de Cu^{2+} al 5×10^{-5} %.

La débil coloración celeste obtenida en la reacción hace posible identificar al Cu^{2+} a esta disolución extremada.

La reacción estudiada permite, por consiguiente, el reconocimiento de 0'05 γ en cuatro gotas de disolución. El límite de dilución es 1: 2.000.000, o sea: $D = 10^{-6,3}$

Cuando se opera con las últimas diluciones indicadas es preciso hervir ácido sulfúrico diluído dentro de los tubos empleados en ensayos anteriores, para arrancar de los mismos el Cu^{2+} que queda retenido por adsorción en las paredes internas; después se lava varias veces con agua destilada. Sólo operando así se puede evitar que la reacción aparezca positiva, en ausencia de cobre, cuando los recipientes han contenido antes sales cúpricas.

ESPECIFICIDAD DE LA REACCION

Para determinar la especificidad de la reacción hemos ensayado primero los diferentes iones, aisladamente, frente a los reactivos y después



mezclados en diferentes proporciones con las disoluciones de ion cobre.

Se han estudiado en cada caso las interferencias y los medios de evitarlas.

La concentración de Cu^{2+} empleada en los ensayos de interferencias ha sido del orden de 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} %. De esta forma se consiguen proporciones hasta de 10.000 : 1 de los iones extraños, frente al cobre, sin necesidad de aumentar las concentraciones de estos últimos a más del 10 %. Estas concentraciones se expresan siempre en porcentajes referidos al catión correspondiente.

Disolución de: (Cu^{2+} + cationes del 5.º grupo).

Se emplean disoluciones de nitrato sódico, potásico, amónico y magnésico. Ninguno de estos cationes es precipitado por el $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ni ejerce acción tampoco sobre la bencidina. En estos ensayos previos, sin Cu^{2+} , sólo se observa la formación del mismo precipitado blanco que dá la bencidina directamente con el mercurisulfocianuro potásico.

Se reconoce fácilmente una parte de Cu^{2+} , consecutivamente, frente a diez mil partes de cada uno de los cationes del 5.º grupo.

(Véase cuadro núm. 1).

Disolución de: (Cu^{2+} + cationes del 4.º grupo).

Se emplea disoluciones de cloruros.

La reacción permite el reconocimiento cualitativo del Cu^{2+} junto a cantidades diez mil veces superiores de los cationes alcalino-térreos.

(Véase cuadro núm. 2).

Disolución de: (Cu^{2+} + Zn^{2+}).

Las disoluciones medianamente concentradas de Zn^{2+} precipitan cuantitativamente con el mercurisulfocianuro potásico (13). Cuando hay Cu^{2+} presente, el precipitado es de color violeta (14), y permite reconocer también indicios del Cu^{2+} . Por consiguiente, la presencia del Zn^{2+} , lejos de ser una interferencia facilita el reconocimiento del Cu^{2+} , bastando la adición de uno solo de los reactivos. Además, si se añade la bencidina después de depositado el compuesto violeta, todavía queda Cu^{2+} sin arrastrar, suficiente para teñir en azul el líquido que sobrenada.

Se reconoce así una parte de Cu^{2+} en disolución con mil partes de Zn^{2+} .



(Véase cuadro núm. 3).

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$).

El ión manganeso no precipita con el mercurisulfocianuro potásico, ni reacciona con el acetato de bencidina.

Se halla así fácilmente una parte de Cu^{2+} en presencia de mil partes de Mn^{2+} .

(Véase cuadro núm. 4).

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$).

El Fe^{3+} reacciona con el KCNS coordinado en el mercurisulfocianuro potásico dando disoluciones coloreadas de rosa o rojo, según la concentración del metal. No obstante basta añadir previamente unas gotas de disolución saturada de bifluoruro amónico, hasta decolorar la disolución amarilla de sal férrica, para impedir el enmascaramiento de la reacción del Cu^{2+} ; el complejo fluorado de Fe^{3+} no interfiere la reacción del Cu^{2+} .

Es el único catión que realmente perturba algo; sin embargo, aun en su presencia, se puede investigar el Cu^{2+} a la relación 75 : 1.

(Véase cuadro núm. 5).

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{Co}^{2+}$).

Las disoluciones de Co^{2+} reaccionan directamente con el mercurisulfocianuro potásico, dando precipitados de color añil (15). Esta reacción tiene lugar todavía a concentraciones del 10^{-2} %, aunque entonces tarda varias horas en producirse. Para concentraciones superiores la precipitación es inmediata y muy abundante.

Si se añade previamente, como en el caso del Fe^{3+} , un poco de disolución saturada de bifluoruro amónico se evita la precipitación de las disoluciones diluídas de Co^{2+} , o bien se frena ésta, en el caso de disoluciones concentradas, el tiempo suficiente para que se pueda observar la reacción ensayada del Cu^{2+} .

El Cu^{2+} se reconoce también, al lado del Co^{2+} , en la proporción 1 : 1.000.

(Véase cuadro núm. 6).



Aun sin añadir el bifluoruro, por simple dilución del líquido que contiene el Cu^{2+} y el Co^{2+} , se puede reconocer al primero de estos cationes frente a una cantidad doscientas veces mayor que el segundo. En efecto, si se diluye hasta 5 c. c. la disolución que contiene diez gotas de Co^{2+} al 1 % e igual cantidad de Cu^{2+} $1'6 \times 10^{-2}$ %, se obtiene la proporción indicada de los cationes que no precipita ya con el mercurisulfocianuro potásico, al menos en el intervalo de tiempo necesario para realizar la reacción del Cu^{2+} . Al agregar la bencidina a continuación se produce la coloración azul características.

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$).

El color verde, propio de las disoluciones concentradas del Ni^{2+} , enmascara cualquier coloración que se produzca en su seno. Si la reacción del Cu^{2+} , a concentraciones muy débiles, se ensaya en presencia de disoluciones de Ni^{2+} al 10 %, no se puede distinguir bien la coloración característica, pues el mismo precipitado de mercurisulfocianuro se tiñe de verde oscuro. A menores concentraciones de Ni^{2+} no hay interferencia alguna.

No existe dificultad, entonces, en reconocer una parte de Cu^{2+} junto a mil partes de Ni^{2+} .

(Véase cuadro núm. 7).

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{Al}^{3+}$).

El Al^{3+} no tiene acción alguna sobre los reactivos del Cu^{2+} .

(Véase cuadro núm. 8).

El Al^{3+} no interfiere tampoco al Cu^{2+} en la proporción 1.000 : 1.

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$).

El cadmio es otro de los cationes que precipitan directamente con el mercurisulfocianuro potásico (16); el precipitado es de color blanco, pero en presencia de indicios de Cu^{2+} se tiñe en violeta, de manera idéntica a la descrita en el caso del Zn^{2+} . Sin embargo la reacción con bencidina no es perturbada.

La reacción propuesta sirve entonces para reconocer una parte de Cu^{2+} en disolución con mil partes de Cd^{2+} .

(Véase cuadro núm. 9).

Disolución de: (Cu²⁺ + Bi³⁺).

Las disoluciones de Bi³⁺ se preparan a un p_H muy bajo para evitar la hidrólisis de la sal correspondiente. Esta acidez impide la reacción, como después veremos, pero basta alcanzar valores de p_H > 3 por adición de unos cristales de acetato sódico, para que la reacción del cobre se efectúe normalmente.

La proporción alcanzada es también: Cu²⁺ : Bi³⁺ = 1 : 1.000.

(Véase cuadro núm. 10).

Disolución de: (Cu²⁺ + Hg²⁺).

Se emplea disolución de nitrato mercúrico al 10 % que también reacciona directamente con el mercurisulfocianuro potásico, dando precipitado blanco. Pero si se añade previamente sulfocianuro potásico al 20 % se elimina su acción perturbadora.

Se reconoce así una parte de Cu²⁺ frente a 10.000 partes de Hg²⁺. Cuando la concentración del Hg²⁺ es inferior al 1 % es innecesario añadir sulfocianuro potásico para evitar la interferencia. Basta, entonces, diluir convenientemente las disoluciones concentradas para investigar el Cu²⁺ en presencia del Hg²⁺. La proporción límite es: 1 : 1.000.

(Véase cuadro núm. 11).

Disolución de: (Cu²⁺ + As).

Utilizamos disolución de arseniato potásico al 10 % en As:

Se consigue como de costumbre la relación As : Cu²⁺ = 1.000 : 1.

(Véase cuadro núm. 12).

Disolución de: (Cu²⁺ + Sb³⁺ y Sn²⁺).

Es preciso utilizar disoluciones de cloruros en medio fuertemente clorhídrico. Sin embargo, basta seguir el método expuesto más adelante, al tratar de las interferencias de los ácidos, para que estos cationes no perturben en ninguna proporción inicial.

Disolución de: (Cu²⁺ + Ag⁺).

Se emplea disolución de nitrato de plata. El carácter oxidante del

Ag^+ , al reducirse a plata metálica, perturba la reacción. En efecto, las disoluciones concentradas de Ag^+ actúan directamente sobre la bencidina que se colorea enseguida de azul claro, después de azul oscuro, y finalmente de negro.

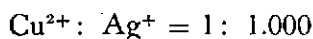
Se inhibe la interferencia del ión Ag^+ añadiendo antes sulfocianuro potásico al 20 % hasta redisolución del precipitado blanco de $\text{Ag}(\text{CNS})$; el complejo formado, $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CNS})_3]$ no ejerce acción alguna sobre la bencidina.

La proporción alcanzada es: $\text{Cu}_2^+ : \text{Ag}^+ = 1 : 1.000$.

(Véase cuadro núm. 13).

La oxidación directa de la bencidina por el AgNO_3 no se verifica en disoluciones muy diluídas. A la concentración $10^{-1} \%$ en Ag^+ , se colorea todavía en azul celeste cuando se le añade el acetato de bencidina, pero si se vuelve a diluir diez veces, se observa que la disolución $10^{-2} \%$ obtenida persiste incolora y transparente después de agregarle aquel reactivo. Una vez alcanzado este grado de dilución, el catión plata no perturba la reacción del Cu^{2+} .

Luego por simple dilución se puede eliminar la interferencia de la plata y reconocer el Cu^{2+} en su presencia, a la relación:



(Véase cuadro núm. 14).

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$).

Las disoluciones de Hg_2^{2+} reaccionan con el mercurisulfocianuro potásico separando mercurio metálico, finamente dividido, de color negro. Si la concentración en Hg_2^{2+} es inferior al $5 \times 10^{-1} \%$, la disolución sólo se oscurece un poco con aquel reactivo pero ya no perturba la reacción del Cu^{2+} .

La coloración azul característica de nuestra reacción se observa bien, entonces, para la relación: $\text{Cu}^{2+} : \text{Hg}_2^{2+} = 1 : 500$.

(Véase cuadro núm. 15).

INFLUENCIA DE LOS ANIONES

La reacción propuesta se puede realizar, sin obstáculo alguno, frente a cantidades muy superiores de diversos aniones. Así hemos podido reconocer una parte de Cu^{2+} junto a mil partes de cloruros, sulfatos, nitratos, cloratos, perboratos, wolfratos, molibdatos, etc.

Sin embargo, la presencia de algunos aniones oxidantes, tales como vanadatos, permanganatos, dicromatos y cromatos, interfiere la reacción, pues tiñen de color azul intenso a la bencidina.

Influencia de la acidez

Disolución de: $(\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4)$.

El anión SO_4^{2-} produce directamente con la bencidina un precipitado blanco de sulfato de bencidina, pero esto no afecta sensiblemente a la reacción. El hidrogenión, en cambio, tiene marcada influencia sobre aquella.

Para la concentración empleada de Cu^{2+} , la reacción empieza a ser dudosa en las proximidades del $p_{\text{H}} = 2$. Resulta, en cambio, perfectamente visible para los valores $p_{\text{H}} > 3$.

(Véase cuadro núm. 16).

Disolución de: $(\text{Cu}^{2+} + \text{HCl})$.

Cuando la acidez del medio es ocasionada por clorhídrico se puede operar a un p_{H} ligeramente inferior que con ácido sulfúrico.

Se puede considerar como límite de acidez la alcanzada en el penúltimo ensayo. Dicho límite de p_{H} está comprendido entre los mismos valores enteros que en el caso del ácido sulfúrico: $2 < p_{\text{H}} < 3$.

(Véase cuadro núm. 17).

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{H NO}_3$).

El ácido nítrico no tiene acción oxidante sobre la bencidina. Por esta causa no hay inconveniente en efectuar la reacción del Cu^{2+} en disoluciones nítricas de concentraciones moderadas.

La acidez límite admitida por la reacción es del mismo orden que en los ensayos anteriores de ácidos.

(Véase cuadro núm. 18).

Disolución de: ($\text{Cu}^{2+} + \text{H CH}_3\text{-COO}$).

La débil disociación del ácido acético permite suponer que se podrán emplear mayores concentraciones de este ácido.

La fuerte concentración acética permitida por la reacción tiene gran interés, puesto que ésta podrá ser efectuada en disoluciones muy concentradas en ácidos minerales, sin más que añadir previamente la cantidad suficiente de un acetato alcalino.

(Véase cuadro núm. 19).



II

REACCION ANALITICA DEL BISMUTO

Entre las reacciones seleccionadas para el bismuto por la Comisión Internacional de Nuevos Reactivos Químicos figura en destacado lugar la que se produce con el sulfocianuro potásico (17); en contacto con esta sal se colorean intensamente de amarillo hasta las disoluciones muy poco concentradas de Bi^{3+} . Sin embargo, si la disolución de Bi^{3+} es muy diluída, dicha coloración resulta muy débil y queda fácilmente enmarcada por cualquier color extraño.

Nosotros hemos ensayado una nueva reacción mucho más sensible y vistosa que la anteriormente citada. En efecto, si a la disolución de Bi^{3+} se añade sulfocianuro potásico y a continuación mercurisulfocianuro potásico y sal de cinc se forma inmediatamente un precipitado rosa fácilmente perceptible aun a diluciones extremas.

Reactivos

- 1) Disolución de sulfocianuro potásico al 20 %.
- 2) Disolución de mercurisulfocianuro potásico al 25 %. Se prepara del modo expuesto en la reacción del Cu^{2+} .
- 3) Disolución de sulfato de cinc al 10 %.

Método experimental y mecanismo de la reacción

A medio centímetro cúbico de la disolución de Bi^{3+} se le añaden, sucesivamente, tres gotas de disolución de sulfocianuro potásico, una gota de sulfato de cinc y otra de mercurisulfocianuro potásico; se produce inmediatamente un precipitado de color rosa, cuyos cristales muestra la siguiente microfotografía.



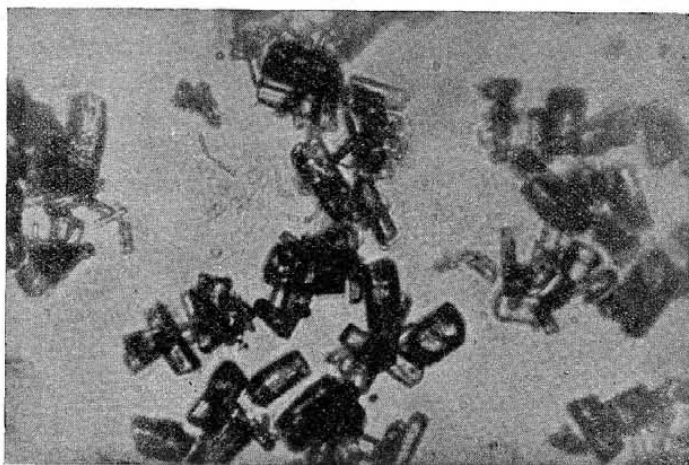


Fig. 1

La citada microfotografía fué obtenida, con 120 aumentos, de una sal de bismuto al 10^{-1} % en Bi^{3+} , dos gotas de disolución al 20 % de KCNS, una gota de $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ al 25 % y otra de Zn SO_4 al 10 %.

Hemos podido comprobar que estos prismas son idénticos a los prismas tetragonales de $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ formados en presencia de exceso de KCNS, aunque no se encuentren presentes los iones Bi^{3+} . La única diferencia radica en el color.

Teniendo en cuenta que el ión Bi^{3+} no precipita con el ión mercurisulfocianhídrico, ni se conocen cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cinc - mercurisulfocianuro de bismuto, podríamos deducir de la forma de los cristales rosas de la figura 1.ª, que el proceso de su formación es simplemente el de precipitación del $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ que arrastra consigo Bi^{3+} e iones CNS^- , de una manera análoga a como el $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ o los cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cinc y mercurisulfocianuro de cobre precipitan frente al sulfocianuro de cobre (18). Y también de manera similar, es probable que sea bajo la forma de pertiocianato de bismuto como dicho cuerpo es arrastrado.

Sin embargo, para ulterior confirmación de que el precipitado formado consiste sustancialmente en $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, se ha realizado un análisis aproximado, por métodos clásicos, del compuesto rosa obtenido en presencia de $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ al 1 % en metal.

El precipitado del que se tomaron muestras secas (hay que advertir que durante el proceso de lavado pierde color, lo que es prueba de que no hay especie definida) fué atacado con agua de bromo para oxidación del azufre a sulfúrico con miras a su valoración como sulfato.

Otras muestras fueron atacadas con nítrico de densidad 1'2, eliminándose con sulfúrico el nítrico para la separación posterior del mercurio y bismuto del cinc por vía sulfhídrica.

La separación y valoración del Hg^{2+} se realizó por el método de Volhard y la del cinc como pirofosfato de cinc.

El bismuto no fué dosificado teniendo en cuenta la variabilidad en el contenido y su parcial arranque por lavado.

Los resultados medios obtenidos se indican en el cuadro núm. 20

Los números de la última columna de valores aproximados muestran que el soporte adsorbente es el mercurisulfocianuro de cinc, ya que las relaciones atómicas coinciden con las que corresponden a la especie $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

(Véase cuadro núm. 20).

SENSIBILIDAD DE LA REACCION

Los ensayos de sensibilidad, comparativos con los de los demás reactivos del bismuto, se han realizado sobre disoluciones de $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ al 10 %, 1 %, 10^{-1} %, 10^{-2} %, 10^{-3} % y 10^{-4} %.

Las concentraciones citadas vienen expresadas en bismuto metálico. Para evitar la hidrólisis se ha empleado ácido sulfúrico o nítrico medio normal como disolvente.

Cuando se ensayan disoluciones de Bi^{3+} de concentraciones superiores al 1 % se obtienen resultados positivos con todos sus reactivos habituales.

La sosa reacciona todavía con las sales de bismuto al 10^{-1} %, dando lugar a poco precipitado blanco del hidróxido correspondiente. A la concentración 10^{-2} % la disolución permanece perfectamente transparente después del tratamiento por el álcali.

El cinc metálico reduce el Bi^{3+} a bismuto metálico de color negro. Para concentraciones inferiores al 10^{-1} % ya no es perceptible el depósito del metal.

El sulfocianuro potásico sólido, reactivo seleccionado por la Comisión Internacional de Nuevos Reactivos Químicos, produce, según hemos señalado, una coloración amarilla, intensa con disoluciones de Bi^{3+} hasta



del 10^{-2} %. Cuando la concentración es menor que 5×10^{-3} % la reacción empieza a ser dudosa.

El ioduro potásico es un reactivo muy poco específico pero bastante sensible del ión bismuto. Da lugar a una coloración amarilla, bien perceptible todavía con disoluciones de Bi^{3+} al 10^{-3} %. A concentraciones inferiores ya no se distingue aquel color.

Para todas las concentraciones citadas, la reacción que proponemos produce un abundante precipitado de color rosa intenso. Se puede reconocer todavía el bismuto a la concentración 5×10^{-4} %. Sin embargo, el precipitado obtenido es ya de color blanco con las disoluciones de Bi^{3+} al 10^{-4} %.

Como el ensayo se verifica sin dificultad con cuatro gotas de la disolución de Bi^{3+} , la sensibilidad de la reacción permite reconocer la γ en el volumen citado.

La dilución límite es, por consiguiente, $D = 1 : 200.000$.

Únicamente la reacción (19) con SnCl_2 , KOH y $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, es decir, la más sensible entre todas las seleccionadas por la Comisión, tiene una dilución aproximadamente igual, sin que aventaje tampoco a la nuestra desde el punto de vista de la especificidad.

ESPECIFICIDAD DE LA REACCION

Cationes del 5.º grupo

Los cationes del 5.º grupo, en forma de nitratos, apenas perturban la reacción propuesta.

Se alcanzan las relaciones $\text{Me} : \text{Bi}^{3+} = 1.000 : 1$.

(Véase cuadro núm. 21).

Cationes del 4.º grupo

Ninguno de estos cationes reacciona con el sulfocianuro potásico ni tampoco precipita con el mercurisulfocianuro.

Se consigue la relación $500 : 1$ con cada uno de los metales alcalino-térreos.

(Véase cuadro núm. 22).

Cationes del 3.º grupo**Disolución de: (Bi³⁺ + Ni²⁺).**

El Ni²⁺ no precipita directamente con el K₂ [Hg (CNS)₄], pero si la reacción de éste con el Zn²⁺ se verifica en presencia de níquel, se obtiene un precipitado teñido de color verde más o menos intenso, según la concentración del último metal. Por esta causa la sensibilidad de la reacción propuesta disminuye cuando el Ni²⁺ está presente.

Se alcanza la relación límite Ni²⁺ : Bi³⁺ = 60 : 1.

(Véase cuadro núm. 23).

Disolución de: (Bi³⁺ + Al³⁺).

El ión aluminio tampoco interfiere, aunque disminuye ligeramente la sensibilidad de la reacción:

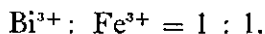
La proporción máxima es entonces: Al³⁺ : Bi³⁺ = 200 : 1.

(Véase cuadro núm. 24).

Disolución de (Bi³⁺ + Fe³⁺).

El Fe³⁺ reacciona con el sulfocianuro potásico dando la coloración roja intensa, característica del sulfocianuro férrico; la reacción propuesta queda entonces enmascarada. La adición de bifluoruro amónico o ácido fosfórico impide, como es sabido, la formación del compuesto rojo de hierro, pero inhibe simultáneamente la reacción del bismuto.

El hierro interfiere al bismuto aun en la relación:

**Disolución de: (Bi³⁺ + Co²⁺).**

El Co²⁺ reacciona con mercurisulfocianuro potásico y Zn²⁺ dando un precipitado azul (20), aun a grandes diluciones. Como la sensibilidad de esta reacción es del mismo orden que la propuesta, dicho precipitado interfiere con el de color rosa del bismuto, impidiendo su reconocimiento. Para iguales concentraciones de Bi³⁺ y Co²⁺ se puede ya reconocer al primero de estos cationes:

Es decir: Bi³⁺ : Co²⁺ = 1 : 1.

(Véase cuadro núm. 25).

Disolución de: (Bi³⁺ + Zn²⁺).

El Zn²⁺ es precisamente uno de los reactivos que se añaden y no interfiere, como es natural, mientras su concentración no es excesiva:

La proporción máxima es: Zn²⁺: Bi³⁺ = 200 : 1.

(Véase cuadro núm. 26).

Disolución de: (Bi³⁺ + Mn²⁺).

El ión Mn²⁺ no se colorea con KCNS ni precipita con el
K₂ [Hg (CNS)₄].

Se puede reconocer, por tanto, al Bi³⁺ desde la relación:

Mn²⁺: Bi³⁺ = 200 : 1.

(Véase cuadro núm. 27).

Cationes del 2.º grupo**Disolución de: (Bi³⁺ + Cd²⁺).**

El Cd²⁺ precipita con el K₂ [Hg(CNS)₄] en forma semejante al Zn²⁺; hasta es posible realizar la reacción propuesta, sustituyendo al cinc por el cadmio, siempre que se opere con disoluciones suficientemente concentradas.

La sensibilidad de la reacción, efectuada en la forma habitual, disminuye en presencia de cadmio hasta la décima parte de su valor.

Se puede reconocer una parte de bismuto junto a cien partes de cadmio.

(Véase cuadro núm. 28).

Disolución de: (Bi³⁺ + Cu²⁺).

Según hemos visto anteriormente, el Cu²⁺ tiñe de violeta al precipitado de mercurisulfocianuro de cinc.

Por lo tanto, el Bi³⁺ se reconoce sin dificultad mezclado con igual proporción de Cu²⁺.

(Véase cuadro núm. 29).

Disolución de: ($\text{Bi}^{3+} + \text{Pb}^{2+}$).

Sólo las disoluciones relativamente concentradas de Pb^{2+} precipitan directamente con el mercurisulfocianuro, después de algún tiempo de agitación. No obstante, la sensibilidad disminuye notablemente en presencia de este catión.

A lo sumo, se reconoce el Bi^{3+} a la relación: $\text{Pb}^{2+} : \text{Bi}^{3+} = 10 : 1$.

(Véase cuadro núm. 30).

Disolución de: ($\text{Bi}^{3+} + \text{Hg}^{2+}$).

El Hg^{2+} precipita desde luego con el sulfocianuro potásico; basta, sin embargo, añadir suficiente sulfocianuro hasta redisolución del precipitado blanco para que se verifique sin dificultad la reacción del Bi^{3+} .

A la proporción alcanzada, $\text{Hg}^{2+} : \text{Bi}^{3+} = 1.000 : 1$, se puede reconocer fácilmente al bismuto.

(Véase cuadro núm. 31).

Disolución de: ($\text{Bi}^{3+} + \text{As}$).

El arseniato potásico al 10 %, en As, forma precipitado blanco hasta con disoluciones bastante diluídas de Bi^{3+} . Por esta causa existe incompatibilidad en la coexistencia de ambos elementos en las combinaciones indicadas..

Con el arseniato empleado, la disolución del Bi^{3+} debe ser de concentración inferior al 10^{-2} %. Por otra parte, el As no es obstáculo tampoco para el reconocimiento del Bi^{3+} .

(Véase cuadro núm. 32).

Disolución de: ($\text{Bi}^{3+} + \text{Sb}^{3+}$ y Sn^{2+}).

Ensayamos con disoluciones de cloruros de antimonio y estaño.

El HCl concentrado impide absolutamente la reacción, pero si se rebaja con acetato sódico la concentración clorhídrica de las disoluciones de Sb^{3+} y Sn^{2+} se puede investigar a continuación el Bi^{3+} . Es preciso alcanzar un p_{H} superior a la unidad cuando se analizan disoluciones de Bi^{3+} al 10^{-2} %.

Cationes del 1.º grupo

Disolución de: ($\text{Bi}^{3+} + \text{Hg}_2^{2+}$).

Las sales mercuriosas reaccionan con el sulfocianuro potásico, precipitando mercurio metálico de color negro, que enmascara cualquier coloración producida en su presencia. No obstante, la coloración rosa de la reacción propuesta es perceptible cuando la concentración de sal mercuriosa es inferior al $4 \times 10^{-1} \%$.

Por consiguiente la investigación del Bi^{3+} tiene lugar a la proporción $\text{Hg}_2^{2+} : \text{Bi}^{3+} = 10 : 1$.

(Véase cuadro núm. 33).

Disolución de: ($\text{Bi}^{3+} + \text{Ag}^+$).

La presencia de la plata disminuye la sensibilidad de la racción, pues forma, con un sulfocianuro, un precipitado blanco de sulfocianuro de plata, resoluble solamente en un gran exceso de tiocianato potásico.

Se consigue el reconocimiento del Bi^{3+} a la relación 100 : 1.

(Véase cuadro núm. 34).

INFLUENCIA DE LOS ANIONES

En general los aniones ejercen poca acción sobre la reacción propuesta. Se ha ensayado y reconocido el Bi^{3+} en presencia de cantidades mil veces superiores de cloratos, nitratos, sulfatos, persulfatos, wolframatos, etc.; junto a quinientas veces mayor cantidad de cloruros y perboratos, y casi cien veces de molibdatos; los nitritos, en cambio, interfieren cuando la proporción es superior a 10 : 1. A esta proporción, aproximadamente, también perturban los ioduros y cianuros.

Influencia de la acidez

Se ha empleado, para estos ensayos, sulfato de bismuto al $10^{-2} \%$ en metal y ácido sulfúrico de las diferentes concentraciones indicadas.



La acidez máxima admitida por la reacción se ha investigado operando con disoluciones de sulfúrico, de concentraciones sucesivamente dobladas, hasta llegar al propio sulfúrico concentrado.

La mínima acidez requerida por la reacción se determinó neutralizando paulatinamente la disolución sulfúrica de sulfato de bismuto con disolución al 10 % de acetato potásico y midiendo el p_H del medio antes de añadir los reactivos. Los resultados de la reacción son positivos hasta que se alcanza el $p_H = 3$. Son, en cambio, negativos para valores superiores del p_H .

La reacción es posible, por tanto, en un intervalo amplísimo de acidez comprendido entre las disoluciones concentradas de H_2SO_4 (1 : 1) y las de $p_H = 3$.

(Véase cuadro núm. 35).



III

REACCIONES ANALITICAS DEL MERCURIO

La reacción propuesta por nosotros para la investigación cualitativa del bismuto puede servirnos, recíprocamente, para el reconocimiento de las sales de mercurio, tanto de las mercúricas como de las mercuriosas.

Sales mercúricas

Como ya hemos visto en la preparación del reactivo en los dos capítulos anteriores, el sulfocianuro de mercurio se disuelve bajo proporciones estequiométricas con dos moles de sulfocianuro potásico transformándose en mercurisulfocianuro; este compuesto debe dar el precipitado rosa típico en su reacción con las sales de bismuto y cinc.

Reactivos

Como el Hg^{2+} se disuelve sin dificultad en KCNS bastaría emplear cualquier concentración moderada de este reactivo para convertirlo en complejo, con tal de añadir suficiente cantidad de disolución del tiocianato alcalino. Desde luego lo más cómodo sería el empleo de KCNS muy concentrado, que disuelve rápidamente cualquier proporción del Hg^{2+} . Sin embargo, no resulta indiferente el empleo de concentraciones cualesquiera de aquel reactivo.

La experiencia muestra que el $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ obtenido con disoluciones muy diluídas de KCNS no dá la reacción propuesta, y otro tanto ocurre con las disoluciones muy concentradas. En efecto, hemos partido de 5 c. c. de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, al 1 % en metal, que disolvimos vertiéndolos sobre 10 c. c. de KCNS 1 %. La disolución obtenida de mercurisulfocianuro queda finalmente, al 1/3 % en Hg^{2+} . Con ella efectuamos los ensayos indicados en el cuadro núm. 36.



Aunque los reactivos se han añadido sucesivamente en el orden indicado, los resultados son los mismos vertiendo sobre las tres gotas de disolución de Bi^{3+} la mezcla de las cantidades señaladas de KCNS y $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, y finalmente la sal de cinc. De aquí se deduce que la reacción es negativa aproximadamente para concentraciones en KCNS libre inferiores al 3 % o superiores al 40 %. La concentración óptima está comprendida entre el 15 % y el 25 %.

Análogamente se han ensayado las proporciones más adecuadas de Bi^{3+} y Zn^{2+} . Las concentraciones de éstos, adoptadas en los ensayos anteriores, son las más adecuadas.

Así pues, la sal de Hg^{2+} , debe disolverse en exceso de KCNS del 20% aproximadamente. La disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ se efectúa con HNO_3 N al 10 % en bismuto. Por último el $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se prepara al 10 % en cinc metálico.

Sensibilidad

La sensibilidad es inferior a la obtenida para el Bi^{3+} mediante el método directo. Sin embargo, la reacción puede ser considerada como bastante sensible.

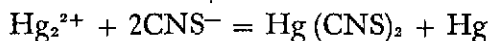
Para determinar la dilución límite se disuelven 5 c. c. de Hg^{2+} al 1% en 60 c. c. de KCNS 20 % y de la disolución que resulta se toman dos gotas con las que se ensaya la reacción propuesta. A dos gotas de Bi^{3+} 10 % se le añaden las de la disolución citada y finalmente una de Zn^{2+} 10 %; después de agitar un par de minutos aparece el precipitado rosa característico.

La dilución límite es por consiguiente 1 : 1.300, es decir, $D = 10^{-3.1}$.

El límite de perceptibilidad es de 80 y aproximadamente, en las dos gotas de disolución.

Sales mercuriosas

Las sales mercuriosas al reaccionar con el sulfocianuro potásico precipitan mercurio metálico de color negro y se transforma en sulfocianuro mercúrico:



El $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ se redisuelve simultáneamente en forma de complejo.

La sensibilidad de esta reacción permite alcanzar la dilución límite $D = 2 \times 10^{-4}$ %. Por otra parte, si se filtra o centrifuga, para separar el depósito negro producido, se puede verificar la presencia del mercurio en forma de mercurisulfocianuro por el método ya expuesto.



IV

REACCION ANALITICA DEL PLOMO

Las disoluciones concentradas de Pb^{2+} reaccionan lentamente con el mercurisulfocianuro potásico, dando un precipitado de color blanco. Aun empleando disoluciones diluídas, si previamente se añade sulfocianuro potásico, después el mercurisulfocianuro y por último sal de cinc, se produce inmediatamente un precipitado de color amarillo verdoso que permite fácilmente el reconocimiento del ión plomo.

Técnica y mecanismo de la reacción

La reacción se lleva a cabo en forma parecida a la indicada para el bismuto. A medio centímetro cúbico de la disolución de Pb^{2+} se le añaden dos gotas de sulfocianuro potásico al 80 %, una gota de mercurisulfocianuro potásico del 25 % y otra de sulfato de cinc al 10 %; estos reactivos se añadirán en el orden indicado. Basta agitar ligeramente para que se forme el precipitado de color amarillo característico del Pb^{2+} .

La fotografía adjunta, tomada con 150 aumentos, muestra las formaciones dendríticas obtenidas con 0'5 c. c. de nitrato de plomo, dos gotas de KCNS 20 %, una gota de $K_2[Hg(CNS)_4]$ y una gota de $Zn(NO_3)_2$ del 10 %. Son análogas a las que se obtienen con sulfato de cinc y mercurisulfocianuro en determinadas concentraciones de reactivo y problema, aunque no se hallen presentes los iones Pb^{2+} .

Por otra parte, Ormont (21) ha señalado la formación de sulfocianuro de plomo amarillo en medio ácido concentrado. No es extraño, en consecuencia, que el precipitado amarillo obtenido en esta reacción sea originado de manera similar a las reacciones de Montequi y a la nuestra para el bismuto, por formación de $Zn[Hg(CNS)_4]$ que arrastra $Pb(CNS)_2$ y aún posiblemente algo de pertiocianato de plomo, con cambio de coloración sobre la superficie adsorbente.

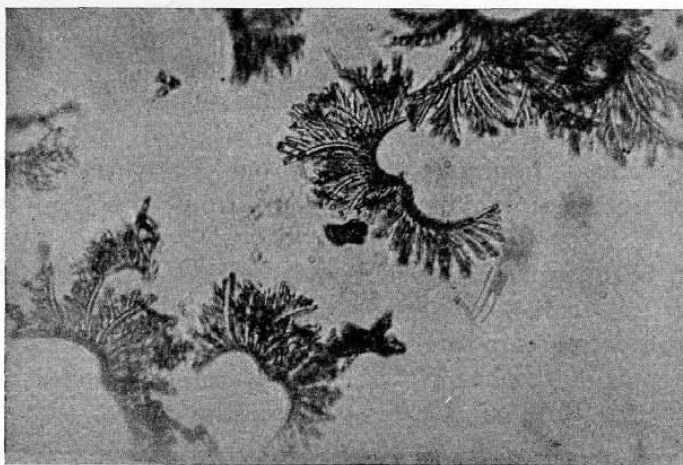


Fig. 2

Para el análisis aproximado de la especie se ha procedido obteniendo el compuesto amarillo en las condiciones antedichas, en un medio cuya concentración en Pb^{2+} era aproximadamente del 1 % en metal. Se atacó la muestra, para el análisis del grupo CNS^- , como ya se indicó a propósito del bismuto. El análisis del Hg^{2+} y Zn^{2+} se realizó por disolución de la muestra con ácido nítrico más concentrado que el de densidad 1,2, pues con esta última concentración se atacaba mal; después se separó y dosificó el Hg^{2+} y el Pb^{2+} por depósito catódico y anódico respectivamente, y finalmente el cinc como pirofosfato de cinc.

Véanse algunos resultados en el cuadro núm. 37.

Puede verse perfectamente que la naturaleza del precipitado corresponde a una adsorción por el mercurisulfocianuro de cinc de un sulfocianuro de plomo o mezclas, como lo prueba el alto valor del porcentaje en CNS^- que muestra el cuadro.

Por consiguiente, el análisis de la especie amarilla no señala tampoco la formación de ningún compuesto definido.

Sensibilidad de la reacción

El ácido clorhídrico deja de precipitar en cuanto la concentración del Pb^{2+} es inferior al 1 %.

El hidróxido amónico produce ligera turbiedad, apenas perceptible, cuando la concentración es del 5×10^{-2} %.

Con la reacción microquímica (22) de la tiourea (propuesta por la Comisión Internacional de Nuevos Reactivos) se reconoce la concentración límite 10^{-2} %.

El cromato potásico produce muy poco precipitado amarillo con disoluciones al $4 \times 10^{-3} \%$.

La reacción propuesta permite aproximadamente el mismo límite de dilución alcanzado con el cromato potásico.

El precipitado de laminitas producido por el ioduro potásico es ligeramente más sensible: la concentración límite de Pb^{2+} investigable es del $2 \times 10^{-3} \%$.

Sólo con la ditizona (23) se supera el límite de dilución alcanzado, al reconocer el Pb^{2+} a la concentración límite del $10^{-4} \%$.

Puesto que la reacción que proponemos se puede realizar muy bien con cuatro gotas de disolución (0'2 c. c.) es posible entonces el reconocimiento de 8 γ de Pb^{2+} en el volumen indicado.

La dilución límite es 1 : 25.000 ó sea $D = 10^{-4}$.

Especificidad

En los ensayos realizados para determinar la especificidad de la reacción omitimos el comportamiento aislado de cada catión frente a los reactivos del método que proponemos, puesto que ya fué indicado aquél en el estudio de las interferencias del bismuto.

Sólo se exponen los ensayos positivos realizados a la relación límite, Me : Pb^{2+} , de cada catión mezclado con la disolución al $10^{-2} \%$ de Pb^{2+} .

Disolución de: (Pb^{2+} + cationes del 5.º grupo)

Los ensayos con todos estos cationes se realizaron con resultado positivo añadiendo dos gotas de sulfocianuro potásico, una de mercurisulfocianuro y otra de sulfato de cinc a la mezcla de cinco gotas de Pb^{2+} al $10^{-2} \%$ y otras tantas del metal alcalino.

La proporción alcanzada es, por consiguiente:

$$\text{Me} : Pb^{2+} = 500 : 1$$

Disolución de: (Pb^{2+} + cationes del 4.º grupo)

Los ensayos, efectuados en las mismas condiciones anteriores, conducen a resultados semejantes:

$$\text{Me} : Pb^{2+} = 500 : 1$$

Disolución de : (Pb^{2+} + cationes del 3.º grupo)

Se consiguen todavía muy buenos resultados con la mayoría de los cationes; persisten naturalmente las interferencias del cobalto y hierro, que ahora impiden totalmente la reacción:

(Véase cuadro núm. 38).

Disolución de (Pb^{2+} + cationes del 2.º grupo)

También se reconoce el plomo frente a proporciones elevadas de sal mercuríca y de cadmio. Por el contrario, el cobre y el bismuto interfieren la reacción.

Hay incompatibilidad entre el Pb^{2+} y el As en forma de arseniato, por producirse precipitado blanco insoluble; pero bastan los indicios de Pb^{2+} que persisten en disolución para observar la coloración amarilla característica.

(Véase cuadro núm. 39).

(Pb^{2+} + Sb^{3+} y Sn^{2+})

El Sb^{3+} y Sn^{2+} no perturban, al ser hidrolizados, durante el ajuste previo de la acidez clorhídrica.

Disolución de: (Pb^{2+} + cationes del 1.º grupo)

En las condiciones habituales del ensayo, el ión plata y el mercurioso no interfieren la reacción pero disminuyen su sensibilidad.

(Véase cuadro núm. 40).

Influencia de la acidez

Se han efectuado también ensayos para determinar la acidez máxima permitida por la reacción. Este límite es sólo ligeramente inferior al alcanzado en la reacción del bismuto; en efecto, se consiguen resultados positivos aun mezclando diez partes de disolución de Pb^{2+} al 10^{-2} % con cinco partes de ácido nítrico concentrado, operando en frío.

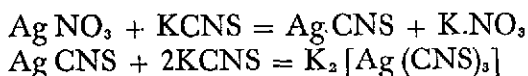
V

REACCION MICROQUIMICA DE LA PLATA

SOLUBILIDAD DEL SULFOCIANURO DE PLATA EN SULFOCIANURO POTASICO

Es bien conocido que las sales de plata reaccionan con el sulfocianuro potásico, dando lugar a un precipitado blanco de sulfocianuro de plata; en esta reacción se basa el clásico método volumétrico de J. Volhard para la determinación cuantitativa de la plata.

Además nadie ignora que si se continúa la adición de sulfocianuro potásico el precipitado se redissuelve y el líquido queda incoloro y transparente por formarse argentosulfocianuro potásico soluble:



La redisolución del tiocianato de plata exige un gran exceso del sulfocianuro alcalino, desde luego muy superior al que se deduce de las relaciones estequiométricas señaladas.

El complejo de plata así obtenido tiene una particularidad importantísima, como más adelante veremos. Nos referimos a su comportamiento frente al agua. En efecto, a diferencia de los mersurisulfocianuros alcalinos, el tiocianato complejo de plata es destruido por dilución, volviendo a precipitar el sulfocianuro de plata insoluble.

Por ser esencial para el estudio microquímico de la plata y del argentosulfocianuro como reactivo, que después damos a conocer, hemos determinado las proporciones de sulfocianuro potásico de diferentes concentraciones necesarias para la disolución total, en forma compleja, del ión Ag^+ .

Se emplea el nitrato de plata cristalizado que se pulveriza finamente antes de disolverlo en la disolución de sulfocianuro. Como de costumbre expresaremos la concentración de la disolución en gramos de plata por cien centímetros cúbicos de argentosulfocianuro potásico.

El método aproximado más rápido para deducir la concentración máxima de Ag^+ soluble en disoluciones diversas de sulfocianuro alcalino consiste en disolver el nitrato de plata pulverizado en muy poca agua; añadir después sulfocianuro potásico de concentración suficiente y diluir por último paulatinamente y agitando hasta que aparecen los primeros cristales. De esta forma se obtienen enseguida las concentraciones límites de plata en KCNS, con sobrada aproximación para nuestros propósitos de ensayos cualitativos.

gr. $AgNO_3$	gr. Ag	KCNS		c.c. H_2O .	conc. final Ag %	conc. final KCNS %
		c.c.	Conc. %			
1,87	1,19	5,0	80	4,3	14,3	48
1,57	1,00	7,0	50	2,2	10,3	38
1,90	1,21	10,0	50	7,0	7,1	29
1,62	1,03	10,0	50	8,4	5,6	27
1,39	0,88	10,0	50	11,9	4,0	23
1,25	0,79	10,0	50	14,6	3,2	20
0,55	0,32	10,0	20	8,9	1,7	16
0,16	0,10	10,0	20	15,3	0,4	8
0,03	0,02	10,0	10	11,1	0,1	5

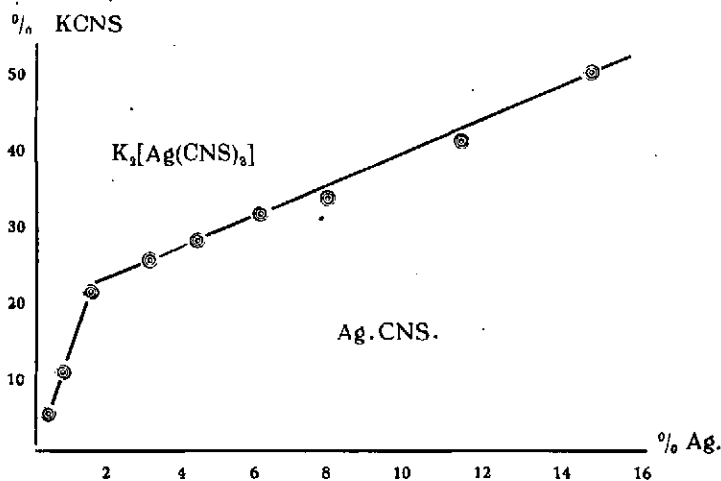


Fig. 3.^a



El nitrato de plata se disuelve en un pequeño elenmeyer en la mínima cantidad de agua destilada, que se vierte desde una bureta, se le añade con pipeta la disolución de KCNS y después se deja caer más agua destilada, sin dejar de agitar hasta que el líquido se enturbia por la aparición del precipitado blanco de sulfocianuro de plata. La disolución previa del nitrato de plata conviene únicamente en el caso de las concentraciones más elevadas.

En la tabla anterior se indica el peso de AgNO_3 y su equivalencia en Ag^+ , el volumen de cada disolución de KCNS en que aquel se disuelve, y el de agua necesaria para el comienzo del desdoblamiento del complejo. De dichos datos se deducen, por último, los resultados agrupados en las dos últimas columnas: peso máximo de Ag^+ soluble en 100. c. c. de KCNS para las distintas concentraciones finales de éste. Estos dos gru-

gr. AgNO_3	gr. Ag	KCNS		cc. H_2O	conc. final Ag %	conc. final KCNS %
		cc.	conc. %			
1,243	0,790	10	50	14,6	3,21	20,3
0,513	0,329	10	30	9'1	1'71	15,7
0,161	0,102	10	20	15'8	0'40	7'9
0,041	9,026	10	10	11'1	0'12	4,7
0,031	0,020	10	10	11'1	0'09	4,7

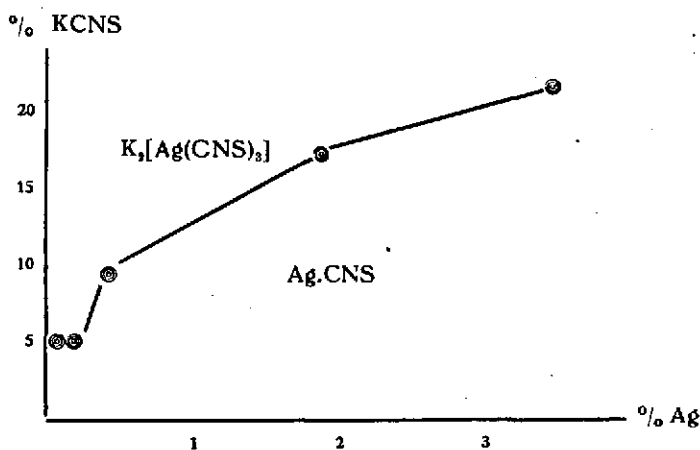


Figura 4

pos de valores son los que se trasladan a la gráfica en abscisas y ordenadas, respectivamente.

Como para nuestro estudio tenía particular interés el último tramo de la curva, referente a las disoluciones más diluídas en plata, hemos efectuado varios ensayos, del mismo tipo que los anteriores, operando con mayor delicadeza para obtener precisión superior.

Se pesa ahora el nitrato de plata al miligramo y durante la dilución se agita enérgicamente el líquido un par de minutos después de la adición de cada gota.

La turbiedad característica que acompaña al desdoblamiento hidrolítico del complejo se puede apreciar muy bien, si se opera de esta forma, hasta con disoluciones al 0'09 % en Ag^+ . Por el contrario, no es posible distinguir cambio alguno en el seno del líquido cuando las disoluciones son diluídas al doble.

Resulta evidentemente de las determinaciones anteriores, la necesidad de una concentración de KCNS superior al 5 % para disolver cantidades apreciables de plata en forma de argentosulfocianuro. Esta consecuencia es de gran importancia, porque nos permitirá separar la plata del mercurio di- y monovalente.

RECONOCIMIENTO MICROQUIMICO DEL Ag^+ COMO ARGENTOSULFOCIANURO

Cuando se observa al microscopio el Ag_2CNS directamente precipitado con sal de plata y sulfocianuro potásico, la cristalización es muy imperfecta, pues los cristales obtenidos son tal pequeños que resultan inútiles para el reconocimiento microquímico.

Por el contrario, el Ag_2CNS que se forma por hidrólisis del complejo, presenta un carácter marcadamente cristalino en forma de prismas o agujas monoclinicos como muestra la figura adjunta, tomada con 420 aumentos, del precipitado formado por hidrólisis del complejo preparado con AgNO_3 N / 10 y KCNS 20 %, dejando caer después el agua gota a gota hasta comienzo de cristalización.



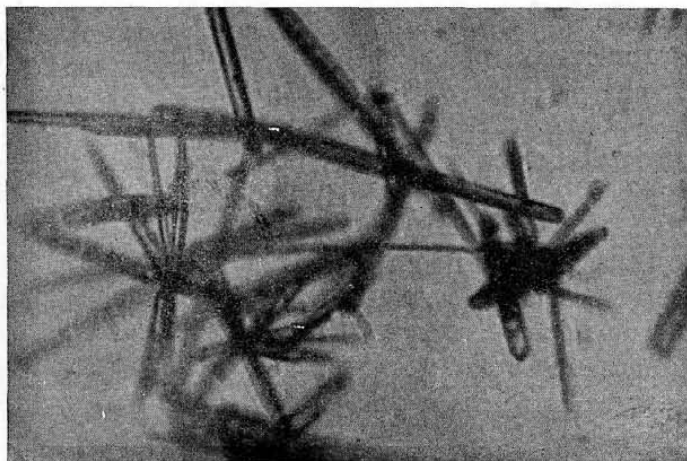


Fig. 5

Esta reacción microquímica nos permite entonces reconocer al Ag^+ , previa su transformación en complejo y desintegración posterior de éste.

Reactivos

Como hemos visto, sólo es preciso el sulfocianuro potásico. La concentración que debe emplearse de éste se deduce inmediatamente de la inspección de la figura 4.^a. En efecto; o bien podemos tratar la disolución de Ag^+ con un exceso de KCNS de concentración superior al 10 % —para que la disolución final tenga una concentración en KCNS suficiente para la redisolución del sulfocianuro de plata—y diluir después hasta que aparezca el precipitado cristalino; o aun mejor, se añade un volumen igual de KCNS para obtener el precipitado de AgCNS , del cual se disuelve una pequeña fracción en sulfocianuro potásico del 10 %; por último se diluirá como de costumbre.

Sensibilidad

Ofrecemos esta reacción, incidentalmente, como una consecuencia inmediata y fácil del estudio anterior sobre la solubilidad del AgCNS en KCNS y también por el aspecto cristalino típico del precipitado obtenido. No obstante, aunque la sensibilidad es discreta, $D = 10^{-3}$, su especificidad deja mucho que desear, pues resulta modificada la estructura cristalina en presencia de algunos otros cationes, tales como el Pb^{2+} .

VI

PROPIEDADES ANALITICAS DE LOS ARGENTOSULFOCIANUROS

El argentosulfocianuro potásico presenta diferencias analíticas muy marcadas respecto al complejo correspondiente de mercurio, no sólo por su labilidad frente al agua, ya estudiada en el capítulo V, sino en su comportamiento químico con los cationes usuales de la marcha analítica.

Las disoluciones de $K_2 [Ag (CNS)_3]$ no precipitan con las de Cu^{2+} de concentración inferior al $8 \times 10^{-2} \%$, a diferencia de los mercurisulfocianuros que forman abundante precipitado verde, aun con disoluciones veinte veces más diluídas. No es posible utilizar disoluciones más concentradas de Cu^{2+} porque estas precipitan directamente con el KCNS libre que debe acompañar en todos los ensayos al tiocianato complejo de plata para evitar su desdoblamiento por el agua. La proporción de KCNS que se añade para contrarrestar dicha hidrólisis, en todas estas experiencias previas, es variable según la concentración de Ag^+ empleada y resulta inmediatamente de la simple inspección de las figuras 3.^a y 4.^a.

Las sales de Co^{2+} , que dan con los mercurisulfocianuros un precipitado añil hasta en disoluciones del catión al $10^{-2} \%$, permanecen en cambio transparentes a concentración mil veces mayor frente al $K_2 [Ag (CNS)_3]$.

Por el contrario, el argentosulfocianuro reacciona con las disoluciones de Zn^{2+} y produce un precipitado cristalino, característico, de modo semejante, aunque de distinta forma al que tenía lugar con el sulfocianuro complejo de mercurio.

Los cristales de la microfotografía adjunta se han obtenido añadiendo a 10 gotas de $K_2 [Ag (CNS)_3]$ 10 %, dos gotas de KCNS 50 % y otras tantas de Zn^{2+} 15 %.



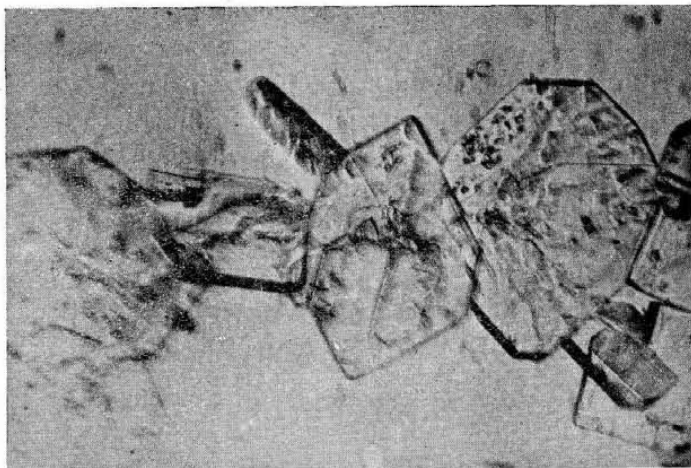


Fig. 6

Como puede verse, se obtienen formas aparentemente rómbicas.

Aun dentro de la semejanza que existe entre las precipitaciones del cinc con $K_2 [Hg (CNS)_4]$ y $K_2 [Ag (CNS)_3]$ se pueden señalar diferencias manifiestas en la indicada reacción. En efecto, mientras que en el complejo de mercurio precipita cuantitativamente al Zn^{2+} en disoluciones al $3 \times 10^{-1} \%$, el de plata requiere concentraciones bastante más elevadas del mismo catión para su precipitación parcial. Esto no se puede considerar como un inconveniente en nuestro estudio, pues en ningún caso habría tenido interés la sustitución del compuesto de mercurio, en la citada gravimetría, por el complejo de plata de masa molecular notablemente inferior y de empleo bastante más delicado.

En cambio, el hecho de que se produzca la precipitación con disoluciones concentradas de Zn^{2+} nos ha permitido encontrar una nueva y sensible reacción para la plata, de viscosidad extraordinaria, que damos a conocer más adelante.

Si se pretende sustituir el $K_2 [Hg (CNS)_4]$ por $K_2 [Ag (CNS)_3]$ en el reconocimiento cualitativo del Cu^{2+} , por medio de la reacción de Montequi, se obtienen resultados negativos. El precipitado blanco producido con el Zn^{2+} por el segundo de aquellos reactivos no cambia de color en presencia de cantidades relativamente elevadas de iones cobre; persiste el color blanco aun en presencia de $Cu^{2+} 10^{-1} \%$.

Sólo la reacción de Korenmann para el cobalto, mediante $K_2 [Hg (CNS)_4]$ y Zn^{2+} , presenta cierta analogía con la correspondiente efectuada con el complejo de plata; no obstante, su sensibilidad notable-

mente inferior, pues sólo da precipitado azul con las concentraciones de Cu^{2+} superiores al 10^{-1} %, le quita toda importancia analítica.

También hemos ensayado el $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CNS})_3]$ en nuestra reacción para el reconocimiento cualitativo del Cu^{2+} con bencidina. La presencia del complejo de plata apenas ejerce influencia sobre la sensibilidad del método realizado simplemente con sulfocianuro y bencidina; sólo se puede rebasar ligeramente la dilución del Cu^{2+} $3,2 \times 10^{-3}$ %.

La reacción propuesta por nosotros para el plomo también conduce a resultado negativo hasta con disoluciones al 1 % en Pb^{2+} ; el precipitado blanco de $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ que forma, ya a esta concentración, el KCNS impide recurrir a proporciones más elevadas del catión pesado.

Afortunadamente, la insolubilidad de los sulfocianuros puesta de manifiesto en las experiencias con los cationes Cu^{2+} y Pb^{2+} , no existe en el caso del Bi^{3+} y esto nos ha permitido proseguir los ensayos—en busca de la reacción equivalente a la dada a conocer por nosotros para el bismuto— aumentando la cantidad del metal cuando los resultados persistían negativos a concentraciones superiores al 1 % en Bi^{3+} .

La magnífica reacción coloreada que se produce con disoluciones al 10 % en Bi^{3+} no tiene, naturalmente, interés analítico para el reconocimiento de este metal, pero es muy adecuada en cambio para el reconocimiento de la plata.

VII

REACCION ANALITICA DE LA PLATA

El argentosulfocianuro potásico reacciona con las disoluciones concentradas de bismuto y cinc formando un precipitado de color rojo intenso de sangre. La profundidad del color sólo es comparable a la producida por las disoluciones concentradas de sal férrica con los sulfocianuros alcalinos.

El ajuste de la reacción requirió infinitos ensayos y no fué conseguido hasta que el estudio de la solubilidad del Ag CNS en KCNS dió a conocer las proporciones mínimas de este compuesto, necesarias para la redisolución del primero. La tendencia natural a emplear para dicha redisolución concentraciones elevadas de KCNS nos llevaba al hecho paradójico de obtener a veces resultados negativos con disoluciones concentradas en plata y positivos, en cambio, con otras mucho más diluídas a las que no era necesario agregar tiocianato.

Ajuste de la reacción.—Reactivos.

El factor fundamental en el éxito de la reacción es la concentración de KCNS libre que debe acompañar al complejo de plata para impedir su hidrólisis. La cantidad de tiocianato alcalino necesaria para estos fines, que se emplea en los ensayos siguientes, se deduce enseguida de la inspección de las figuras 3.^a y 4.^a. La concentración más apropiada de bismuto y cinc es precisamente la máxima correspondiente a la solubilidad de sus compuestos. Nosotros hemos utilizado disolución acuosa saturada de sulfato de cinc, y nitrato de bismuto al 10 % en metal, disuelto en ácido nítrico normal.

En la tabla 41 se indica, en las diferentes columnas, el número de gotas de disoluciones de Ag^+ y KCNS utilizado para preparar



el complejo, el de $K_2 [Ag (CNS)_3]$ tomado de dicho compuesto para cada ensayo y el de los reactivos $Bi (NO_3)_3$ y $Zn SO_4$.

(Véase cuadro núm. 41).

La reacción es todavía positiva cuando la disolución conjunta de: (Complejo de plata + sal de bismuto) contiene KCNS libre al 45%. Ahora bien, basta añadir una gota de KCNS cien por cien después de las tres de Bi^{3+} para que la reacción deje de producirse; sólo se forma entonces un poco de precipitado blanco amarillento. Por consiguiente, el límite máximo de KCNS soportado por la reacción no puede rebasar el valor del 50 % para una concentración inicial del 10 % en plata.

Como la cantidad límite de KCNS que se puede añadir variará con la proporción original de plata, realizamos nuevos ensayos para determinar sus variaciones.

(Véase cuadro núm. 42).

Luego para esta cantidad de plata la concentración de la disolución en KCNS, en el momento de añadir el Zn^{2+} , debe ser inferior al 35 %.

Finalmente hemos partido de Ag^+ al 10^{-1} %; se ha efectuado la redisolución con muy poco KCNS 50 % para no diluir excesivamente y se ha ensayado el complejo de plata añadiéndole previamente unas gotas de tiocianato alcalino.

(Véase cuadro núm. 43).

En estos últimos ensayos el precipitado tarda varios minutos en producirse. La concentración máxima en KCNS tolerada, en este caso, resulta ser del 15 % aproximadamente.

De todos los ensayos anteriores se deduce, en definitiva, el método general de aplicación de la reacción propuesta para una concentración cualquiera de ión plata. A un poco de la disolución de iones Ag^+ se le añade, gota a gota, la disolución de KCNS 80 % hasta que se redisuelve el precipitado blanco y a continuación se le agrega un ligero exceso de aquel reactivo, sólo en cantidad suficiente para evitar la hidrólisis del complejo. Finalmente, se toman tres gotas del líquido transparente que resulta y se ensaya en la forma habitual con tres gotas de Bi^{3+} 10 % y una de Zn^{2+} en disolución saturada.



Sensibilidad

La reacción no es demasiado sensible pero sí extraordinariamente vistosa. La disolución límite es $D = 10^{-3.5}$. Como se puede ensayar bien hasta con dos gotas de disolución, el límite de perceptibilidad alcanza las 30 γ en aquel volumen.

Especificidad de la reacción

La propiedad que posee el complejo de plata de disociarse hidrolíticamente, precipitando Ag CNS insoluble que se puede redissolver de nuevo con KCNS de concentración adecuada, concede a la reacción propuesta un carácter magnífico de especificidad.

Más adelante abordaremos la separación específica entre el Ag^+ y los demás cationes del 1.º grupo.

MICROQUIMICA DE LA REACCION

Como podía esperarse, el precipitado rojo obtenido tiene también carácter cristalino, lo que hace posible su reconocimiento al microscopio.

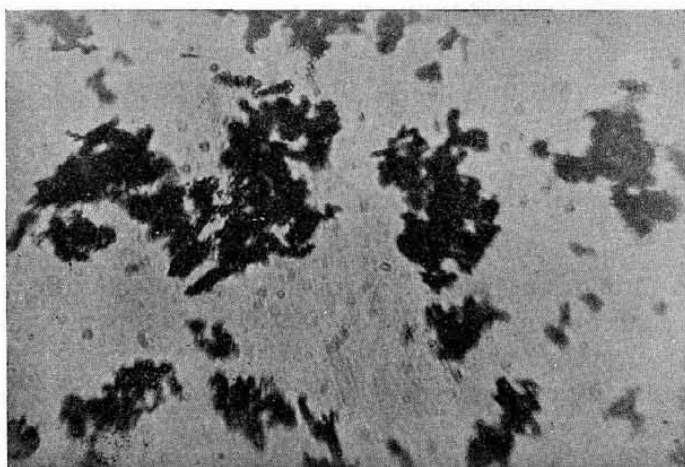


Fig. 7

La microfotografía anterior, tomada con 260 aumentos, muestra la agregación cristalina característica que se produce al precipitar el $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CNS})_3]$ al 1 % en las condiciones indicadas. Destaca también al microscopio el color rojo intenso de los cristales.

VIII

SEPARACION ANALITICA DE LOS CATIONES DEL 1.º GRUPO

El conjunto de nuevas reacciones propuestas por nosotros pueden servirnos para la separación y reconocimiento cualitativo de los iones Ag^+ , Hg_2^{2+} , y Pb^{2+} .

Los precipitados de colores intensos, dados a conocer anteriormente, identifican a los cationes del 1.º grupo de manera más categórica que los métodos clásicos de separación.

El método que exponemos opera sobre el precipitado blanco formado por los cloruros de plata, mercurioso y plomo y se basa en la diferente solubilidad en sulfocianuro potásico de los primeros compuestos. Es precisamente en estas condiciones como se consigue el máximo efecto en la aplicación de las citadas reacciones para los cationes Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} .

Primero se estudiaron las diferencias analíticas entre las disoluciones de los complejos obtenidos con KCNS y los cloruros insolubles, esperando que constituyeran una repetición simple de las ya observadas en los mismos compuestos preparados directamente con las sales solubles de aquellos cationes.

Sales de plata

Partimos de una disolución de nitrato de plata 1 % que se trata con ácido clorhídrico doble normal. Una pequeña fracción del precipitado de cloruro de plata formado se decanta y disuelve fácilmente en KCNS 10.%. Hemos comprobado que las concentraciones de tiocianato alcalino necesarias para esta redisolución son aproximadamente las mismas que ya determinamos anteriormente.



Se toman diez gotas de la disolución de argentosulfocianuro obtenido y se le añaden, sucesivamente, dos gotas de KCNS 50 %, diez de Bi^{3+} 10 % y dos de disolución saturada de Zn^{2+} . Basta agitar unos segundos para que se forme el abundante precipitado rojo característico de la plata.

A otras diez gotas de disolución del complejo de plata se le añade una esferita de granalla de cinc; aquel compuesto es destruido inmediatamente depositándose plata metálica de color negro sobre la superficie del cinc. El límite de dilución alcanzado en esta reacción es $D = 10^{-37}$.

Sales mercuriosas

El precipitado blanco de cloruro mercurioso, obtenido de la misma forma que el de plata, se separa del ácido clorhídrico por filtración. Sobre el mismo filtro se añaden muy pocas gotas de KCNS 3 %; se aprecia enseguida el viraje del color blanco a negro ocasionado por el mercurio metálico. Por último, y como confirmación, se toman diez gotas de la disolución transparente que filtra y se vierten sobre otras diez de Bi^{3+} 10 % y dos de KCNS 50 %; se le añaden dos de disolución saturada de cinc y al agitar aparece enseguida el precipitado rosa típico del mercurio.

Sales de plomo

El cloruro de plomo se disuelve también en disolución concentrada de KCNS formando el plumbosulfocianuro correspondiente. Este complejo no produce precipitados coloreados con las sales de bismuto y cinc. Por esta causa no es necesario eliminarlo totalmente cuando se pretende investigar los iones plata y mercurioso. Sin embargo, su separación es tan sencilla por el método clásico de lavado con agua caliente que resulta preferible efectuarla, para evitar la pérdida de sensibilidad que provocaría una proporción exagerada de Pb^{2+} en el reconocimiento de pequeñas cantidades de Ag^+ y Hg_2^{2+} . Esto no implica dilución alguna en el sistema de separación seguido, puesto que de todas formas tenemos que extraer, precisamente con agua, una fracción del PbCl_2 para su determinación posterior por nuestra reacción. No obstante, resulta innecesario el agotamiento completo del PbCl_2 para la investigación de los restantes cationes del grupo.

Al precipitado de PbCl_2 depositado en el filtro se le añaden unas gotas de agua y el líquido transparente que filtra se recoge en un tubo de ensayo hasta obtener medio centímetro cúbico de disolución, aproximadamente. A continuación se vierten dos gotas de disolución al 80 % de



KCNS, una de $K_2 [Hg (CNS)_4]$ 25 % y otra de Zn^{2+} 10 %. Al comenzar la agitación se produce inmediatamente el abundante precipitado de color amarillo verdoso característico del Pb^{2+} .

Empleando agua fría la reacción tiene lugar con la misma intensidad, pues la solubilidad del $Pb Cl_2$ rebasa ampliamente las exigencias de concentración necesarias para el reconocimiento del metal; y además se tiene así la ventaja de que la disolución más diluída del $Pb Cl_2$ que filtra no precipita ya con el KCNS por lo que el compuesto amarillo se percibe con mayor nitidez todavía. Por lo demás, se comprende que el exceso de concentración del ión problema no será jamás un inconveniente para su reconocimiento.

Método de separación

Si comparamos entre sí los resultados anteriores obtenidos con los cloruros de los tres cationes estudiados, se deduce fácilmente el método para su separación y reconocimiento.

El $Pb Cl_2$ se puede eliminar desde luego con agua caliente sin que se presente obstáculo alguno; con el líquido transparente que filtra se ensaya el catión Pb^{2+} como ya se ha indicado.

Sobre el mismo filtro se añade después, gota a gota, KCNS del 3 % que no basta, como ya demostramos, para la redisolución del $Ag CNS$. Ostensiblemente se aprecia el ennegrecimiento inmediato de todo el precipitado. Se recogen diez gotas del filtrado en un tubo de ensayo y se investiga el mercurio en la forma habitual con dos gotas de KCNS 50 %, diez de Bi^{3+} 10 % y dos de Zn^{2+} en disolución saturada. Un abundante precipitado rosa verifica la presencia del mercurio.

Basta proseguir el lavado con KCNS 3 % para eliminar el exceso que pudiera haber de sal mercuriosa.

Finalmente, sobre el mismo filtro que sirvió para las operaciones anteriores se vierten unas gotas de KCNS 10 % que disuelve el precipitado de sal de plata que se encuentra íntimamente mezclado al mercurio metálico. Se previene la hidrólisis de 10 gotas de la sal compleja de plata con dos de KCNS 50 %, y a continuación se le adicionan las diez gotas de Bi^{3+} 10 % y dos de Zn^{2+} . Un precipitado de color rojo intensísimo señala categóricamente la presencia de la plata.

Insistimos en la necesidad de mantener las proporciones estipuladas de KCNS para obtener resultados positivos.



CONCLUSIONES

1.º Se da a conocer una reacción para el ión Cu^{2+} cuya sensibilidad supera a todas las que existían hasta la fecha. La especificidad es también absoluta. De un estudio sistemático con los cationes usuales de la marcha analítica, frente a los reactivos estipulados, se deduce que el reconocimiento del Cu^{2+} puede efectuarse en presencia de cantidades múltiples de todos los demás cationes.

2.º Proponemos una nueva reacción para el Bi^{3+} . Su límite de perceptibilidad y carácter específico son del mismo orden que los que caracterizan a la reacción más sensible entre las seleccionadas para este catión por la Comisión Internacional de Reactivos.

3.º Mediante modificaciones convenientes de las condiciones señaladas para el bismuto reconocemos fácilmente también los iones mercuriosos y mercúricos.

4.º Se halla un nuevo método sensible y específico para la investigación del plomo.

5.º Estudiamos el desdoblamiento hidrolítico del $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CNS})_3]$ y por un procedimiento semicuantitativo se determinan aproximadamente las concentraciones de KCNS necesarias para estabilizar diferentes disoluciones del complejo; incidentalmente se señala el carácter cristalino del precipitado de Ag CNS obtenido por hidrólisis de aquél y la posibilidad de utilizarlo para la investigación microquímica de la plata.

6.º Se ensayan las propiedades analíticas de los argentosulfocianuros cotejándolas con las ya conocidas de los mercurisulfocianuros.

7.º Por medio de una nueva reacción coloreada extraordinariamente vistosa, que también damos a conocer, se investiga cualitativamente el ión Ag^+ ; la reacción es, además, de carácter microquímico.

8.º Finalmente exponemos un nuevo método de separación de los metales del 1.º grupo de la marcha analítica, con el que se consigue la identificación de aquellos cationes en forma marcadamente más ostensible que por los métodos clásicos.



BIBLIOGRAFIA

- (1) H. E. Wohlers.—*Z. anorg. allgem. Chem.* **59**, 203 (1908).
- (2) H. Behrens. *Rec. tra. Chim. Pays Bass* **10**, 54 (1891).
- (3) F. Feigl y E. Neuber.—*Z. anal. Chem.* **62**, 375 (1923).
- (4) L. Kuhlberg.—*Mikrochemie* **20**, 153 (1936).
- (5) G. Spacu.—*Chem. Abstr.* **19**, 2.044.
- (6) A. Tettamanzi. *Atti accad. sci, Torino, classe Scie. fiz. mat. nat.* **69** 197-203 (1934).—*Chem. Abstr.* **6.167** (1935).
- (7) Willstätter y Piccard.—*Chem. Abstr.* **2**, 2.246.
- (8) G. Spacu y C. G. Macarovici. *Atti accad, sci, Torino, classe Scie. fiz, mat. nat.* **72**, 12 (1936-37).—*Chem. abstr.* **6.194** (1939).
- (9) G. Spacu y G. Grecu.—*Bul. Soc. Stiinte Cruj* **5**, 422 (1931).
- (10) Feigl.—*Qualitative Analysis by Spot Test.* 2.^a ed. ingl.
- (11) Feigl.—*Ibidem.*
- (12) A. Shakkeldian.—*Chem. Abstr.* **801** (1930).
- (13) X. C., Vorlurg, G. Cooper, J. Clayton y H. Pean: *Ind. Eng. Chem. Anal.* **10**, 393 (1938). *Chem. Abstr.* **32**, 6. 073 (1938). *Britsh Abstr. A-I* **472** (1938).
- (14) R. Montequi.—*An. Soc. Esp. Fis. y Quim.* **25**, 69 (1927).
- (15) H. Behrens y D. C. Kley.—*Mikrochem. anal.* (1921).
- (16) *Z. analy. Chem.* **99**, 15 (1934).
- (17) E. Tommila. *Acta Chem. Fennica B* **7**, 79 (1934).—*Reac. An. Qual. Min.* **22** (1945).
- (18) S. Monllor. *Tesis. Anales Universidad Murcia*, 4.^o trim. 883 (1946).
- (19) *Reac. An. Qual. Min.* **20** (1945).
- (20) I. M. Korenmann.—*Z. anal. Chem.* **95**, 44 (1933).—*J. Cuvelier. Z. anal. Chem.* **99**, 15 (1934).
- (21) B. Ormont.—*Zeit, anorg. allg. Chem.* **161**, 337 (1927).
- (22) *Reac. An. Qual. Min.* **16** (1945).
- (23) *Ibidem.*





CUADRO NUM. 1

Núm. de gotas de disolución de:

Cu ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Hg ₂ [(CNS) ₄]K ₂	bd	Resultados observados
—	10 al 10 ‰	—	—	—	1	1	Reacción negativa. Líquido incoloro transparente.
—	—	10 al 10 ‰	—	—	1	1	Id.
—	—	—	10 al 10 ‰	—	1	1	Id.
—	—	—	—	10 al 10 ‰	1	1	Id.
3 al 3,2 × 10 ⁻³ ‰	10	10	10	—	1	1	Coloración y precipitado azul.

CUADRO NUM. 2

Núm. de gotas de disolución de:

Cu ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	bd	Resultados observados
—	16 al 10 ‰	—	—	1	1	Reacción negativa.
—	—	10 al 10 ‰	—	1	1	Id.
—	—	—	10 al 10 ‰	1	1	Id.
3 al 3,2 × 10 ⁻³ ‰	10 al 10 ‰	—	—	1	1	Coloración azul característica.
3 id.	—	10 al 10 ‰	—	1	1	Id.
3 id.	—	—	10 al 10 ‰	1	1	Id.



CUADRO NUM. 3

Núm. de gotas de disolución de:				
Cu ²⁺	Zn ²⁺	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	bd	Resultados observados
—	10 al 10 ‰	1	—	Abundante precipitado blanco
3 al 3,2 × 10 ⁻³ ‰	10 id.	1	—	Precipitado blanco: Reacción de Montequi negativa.
3 id.	10 id.	1	1	Reacción negativa.
3 id.	10 al 1 ‰	1	—	Precipitado violeta.
3 id.	10 id.	1	1	Color azul de la disolución -que sobrenada.

CUADRO NUM. 4

Núm. de gotas de disolución de:				
Cu ²⁺	Mn ²⁺	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	bd	Resultados observados
—	10 al 5 ‰	1	—	Disolución transparente.
—	10 id.	1	—	Reacción negativa.
3 al 3,2 × 10 ⁻³ ‰	10 id.	1	1	Coloración y precipitado azul.

CUADRO NUM. 5

Núm. de gotas de disolución de:

Cu^{2+}	Fe^{3+}	NH_4HF_2	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados
—	10 al 10^{-1} ‰	—	1	—	Coloración roja intensa.
—	10 id.	2	1	—	Líquido amarillento claro.
3 al $3,2 \times 10^{-3}$ ‰	7 id.	1	1	1	Coloración y precipitado azul.

CUADRO NUM. 6

Núm. de gotas de disolución de:

Cu^{2+}	Co^{2+}	NH_4HF_2	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados
—	10 al 5 ‰	—	1	—	Abundante precipitado añil.
—	10 al 5×10^{-1} ‰	—	1	—	Precipitado añil a los pocos segundos.
—	10 al 5×10^{-2} ‰	—	1	—	Precipitado añil algunas horas después.
—	10 id.	10	1	—	Disolución transparente.
—	10 al 5×10^{-1} ‰	10	1	—	Id.
—	10 al 5 ‰	10	1	—	Varios minutos después, poco precipitado añil.
—	10 id.	10	1	—	Id.
3 al $1,6 \times 10^{-2}$ ‰	10 id.	10	1	—	Coloración y precipitado azul característicos.



CUADRO NUM. 7

Núm. de gotas de disolución de:				Resultados observados
Cu^{2+}	Ni^{2+}	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	
—	10 al 10 ‰	1	1	Precipitado verde oscuro.
3 al $3,2 \times 10^{-3}$ ‰	10 id.	1	1	Id.
—	10 al 1 ‰	1	1	Precipitado blanco verdoso.
3 al $3,2 \times 10^{-3}$ ‰	10 id.	1	1	Precipitado azul típico.

CUADRO NUM. 8

Núm. de gotas de disolución de:				Resultados observados
Cu^{2+}	Al^{3+}	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	
—	10 al 5 ‰	1	—	Líquido transparente e incoloro.
—	10 id.	1	1	Reacción negativa.
3 al $1,6 \times 10^{-2}$ ‰	10 id.	1	1	Precipitado azul característico.

CUADRO NUM. 9

Núm. de gotas de disolución de:				
Cu^{2+}	Cd^{2+}	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados
—	10 al 5 %	1	—	Precipitado blanco cristalino.
—	10 id.	1	1	Id.
3 al $1,6 \times 10^{-2}$ %	10 id.	1	1	Precipitado azul característico.

CUADRO NUM. 10

Núm. de gotas de disolución de:					
Cu_2^{+}	Bi^{3+}	$\text{Na}_2\text{CH}_3\text{COO}$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados
—	10 al 10 %	—	1	1	Disolución transparente, levemente amarilla.
3 al $1,6 \times 10^{-2}$ %	10 id.	—	1	1	Reacción negativa.
3 id.	10 id.	Varios cristales	1	1	Reacción característica.



CUADRO NUM. 11

Núm. de gotas de disolución de:					
Cu^{2+}	Hg^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados
—	10 al 10 ‰	—	1	—	Precipitado blanco.
—	10 id.	10 al 20 ‰	—	—	Disolución transparente.
3 al $3,2 \times 10^{-3}$ ‰	10 id.	10 id.	—	1	Celeración y precipitado azul.

CUADRO NUM. 12

Núm. de gotas de disolución de:					
Cu^{2+}	$\text{K}_2 \text{A}_2 \text{O}_4$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados	
—	10 al 10 ‰	1	1	Reacción negativa.	
3 al $3,2 \times 10^{-3}$ ‰	10 id.	1	1	Precipitado azul.	

CUADRO NUM. 13

Núm. de gotas de disolución de:					
Cu^{2+}	Ag^+	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados
—	10 al 1 ‰	—	—	1	Color azul que oscurece rápidamente.
—	5 id.	7 al 20 ‰	—	1	Líquido incoloro, transparente.
5 al $1,6 \times 10^{-3}$ ‰	5 id.	10 id.	1	1	Coloración azul y precipitado análogo.
5 al $3,2 \times 10^{-3}$ ‰	16 id.	20 id.	1	1	Coloración azul celeste.

CUADRO NUM. 14

Núm. de gotas de disolución de:					
Cu^{2+}	Ag^+	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados	
—	10 al 10^{-1} ‰	—	1	Coloración azul celeste.	
—	10 al 10^{-2} ‰	—	1	Disolución transparente e incolora.	
5 al $3,2 \times 10^{-3}$ ‰	5 id.	1	1	Coloración y precipitado azul.	
5 al $6,4 \times 10^{-4}$ ‰	5 id.	1	1	Id.	
5 al $1,28 \times 10^{-4}$ ‰	5 id.	1	1	Coloración celeste.	



CUADRO NUM. 15

Núm. de gotas de disolución de:				
Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	bd	Resultados observados
—	10 al 10 ‰	1	—	Precipitado negro.
—	10 al 1 ‰	1	—	Id.
—	10 al 5 x 10 ⁻¹ ‰	1	—	Poco precipitado gris.
5 al 3,2 x 10 ⁻³ ‰	10 id.	1	1	Coloración y precipitado azul.

CUADRO NUM. 16

Núm. de gotas de disolución de:				
Cu ²⁺	H ₂ SO ₄	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	bd	Resultados observados
—	5 del N/1.000	1	1	Reacción negativa.
5 al 3,2 x 10 ⁻³ ‰	5 id.	1	1	Coloración y precipitado característico.
5 id.	15 id.	1	1	Id.
5 id.	5 N/100	1	1	Id.
5 id.	10 id.	1	1	Id.
5 id.	5 N 50	1	1	Reacción positiva, pero dudosa.
5 id.	5 N/20	1	1	Reacción negativa.

CUADRO NUM. 17

Núm. de gotas de disolución de:

Cu ²⁺	HCl	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	bd	Resultados observados
—	10 del N/100	1	1	Reacción negativa.
5 al $3,2 \times 10^{-3}$ %	5 id.	1	1	Reacción característica.
5 id.	10 id.	1	1	Id.
10 id.	5 del N/10	1	1	Id.
5 id.	5 id.	1	1	Reacción dudosa.

CUADRO NUM. 18

Núm. de gotas de disolución de:

Cu ²⁺	HNO ₃	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	bd	Resultados observados
—	10 del N,100	1	1	Reacción negativa.
5	5 id.	1	1	Coloración y precipitado azul.
5	10 id.	1	1	Id.
10	5 del N,10	1	1	Id.
5	5 id.	1	1	Precipitado azul que se descolora enseguida.



CUADRO NUM. 19

Núm. de gotas de disolución de:				
Cu^{2+}	$\text{H}.\text{CH}_3\text{COO}$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	bd	Resultados observados
—	10 del N/10	1	1	Reacción negativa.
5 al $3,2 \times 10^{-3}$ %	5 id.	1	1	Coloración y precipitado azul.
5 id.	5 del N	1	1	Id.
5 id.	5 del 2 N	1	1	Id.
5 id.	5 del 4 N	1	1	Id.
5 id.	5 del 8 N	1	1	Reacción negativa.

CUADRO NUM. 20

	Valores teóricos que corresponden al $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Valores encontrados	Relación Atomo % : peso atómico	Número de átomos
CNS	46,62 %	44,07 %	0,76	4
Hg	40,26 %	38,10 %	0,19	1
Zn	13,12 %	12,21 %	0,19	1



CUADRO NUM. 21

Núm. de gotas de disolución de:

Bi ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Zn ²⁺	Resultados observados
—	10 al 5 ‰	—	—	2	1	1	Precipitado blanco.
—	—	10 al 5 ‰	—	2	1	1	Id.
—	—	—	10 al 10 ‰	2	1	1	Id.
5 al 10 ⁻² ‰	10 al 5 ‰	—	—	2	1	1	Precipitado rosa.
5 id.	—	10 al 5 ‰	—	2	1	1	Id.
5 id.	—	—	10 al 10 ‰	2	1	1	Id.

CUADRO NUM. 22

Núm. de gotas de disolución de:

Bi ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Zn ²⁺	Resultados observados
—	10 al 5 ‰	10 al 5 ‰	10 al 5 ‰	5	4	—	Líquido incoloro.
5 al 10 ⁻² ‰	5 id.	—	—	2	1	1	Precipitado rosa.
5 id.	—	5 al 5 ‰	—	2	1	1	Id.
5 id.	—	—	5 al 5 ‰	2	1	1	Id.



CUADRO NUM. 23

Núm. de gotas de disolución de:					
Bi^{3+}	Ni^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
—	10 al 10 %	2	1	1	Precipitado verde oscuro.
—	10 al 1 %	2	1	1	Precipitado verde claro.
—	10 al 2×10^{-1} %	2	1	1	Precipitado blanco débilmente verdoso.
3 al 10^{-2} %	9 id.	2	1	1	Precipitado blanco rosado.

CUADRO NUM. 24

Núm. de gotas de disolución de:					
Bi^{2+}	Al^{3+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
—	10 al 5 %	2	1	1	Precipitado blanco.
5 al 10^{-2} %	5 id.	2	1	1	Reacción negativa; precipitado blanco.
5 id.	2 id.	2	1	1	Precipitado rosa.

CUADRO NUM. 25

Núm. de gotas de disolución de:					
Bi^{3+}	Bi^{3+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
—	10 al 10^{-1} ‰	2	1	1	Precipitado azul.
—	10 al 10^{-2} ‰	2	1	1	Id.
5 al 10^{-2} ‰	10 id.	2	1	1	Precipitado rosa.

CUADRO NUM. 26

Núm. de gotas de disolución de:					
Bi^{3+}	Zn^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
5 al 10^{-2} ‰	5 al 10 ‰	2	1	1	Precipitado blanco.
5 id.	5 al 1 ‰	2	1	1	Precipitado rosa.
3 id.	6 id.	2	1	1	Id.



CUADRO NUM. 27

Núm. de gotas de disolución de:					Resultados observados
Bi^{3+}	Mn^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	
—	10 al 10 %	1	1	—	Líquido transparente e incoloro.
—	10 id.	1	1	1	Precipitado blanco.
5 al 10^{-2} %	5 id.	1	1	1	Reacción; precipitado blanco.
10 id.	5 id.	1	1	1	Precipitado rosa.

CUADRO NUM. 28

Núm. de gotas de disolución de:					Resultados observados
Bi^{3+}	Ca^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	
—	10 al 10 %	2	1	—	Precipitado blanco.
5 al 10^{-2} %	5 id.	2	1	1	Id.
10 id.	5 id.	2	1	1	Id.
5 id.	5 al 1 %	2	1	1	Precipitado rosa

CUADRO NUM. 29

Núm. de gotas de disolución de:

Bi^{3+}	Cu^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
—	10 al 8×10^{-2} ‰	2	1	1	Precipitado violeta.
5 al 10^{-2} ‰	5 id.	2	1	1	Id.
6 id.	3 id.	2	1	1	Id.
—	10 al $1,6 \times 10^{-2}$ ‰	2	1	1	Precipitado violeta claro.
5 al 10^{-2} ‰	5 id.	2	1	1	Precipitado rosa oscuro.

CUADRO NUM. 30

Núm. de gotas de disolución de:

Bi^{3+}	Pb^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
3 al 10^{-2} ‰	3 al 10^{-2} ‰	2	1	1	Precipitado rosa.
3 id.	3 al 10^{-1} ‰	2	1	1	Precipitado rosa claro.



CUADRO NUM. 31

Núm. de gotas de disolución de:					Resultados observados
Bi^{3+}	Hg^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	
—	10 al 10 ⁰ ‰	2	—	—	Precipitado blanco.
—	5 id.	4	—	—	Disolución transparente.
5 al 10 ⁻² ‰	5 id.	4	1	1	Precipitado rosa.

CUADRO NUM. 32

Bi^{3+}	As	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
10 al 10 ⁰ ‰	1 al 10 ⁰ ‰	—	—	—	Abundante precipitado blanco.
10 al 10 ⁻¹ ‰	1 id.	—	—	—	Precipitado blanco.
10 al 10 ⁻² ‰	1 id.	—	—	—	Ligero enturbiamiento.
10 id.	2 id.	2	1	1	Precipitado rosa.

CUADRO NUM. 33

Núm. de gotas de disolución de:					
Bi^{3+}	Hg_2^{2+}	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
—	10 al 10 ‰	2	—	—	Precipitado negro.
—	10 al 1 ‰	2	—	—	Id.
—	10 al 5×10^{-1} ‰	2	—	—	Se oscurece la disolución.
5 al 10^{-2} ‰	5 id.	2	1	1	Precipitado rosa.

CUADRO NUM. 34

Núm. de gotas de disolución de:					
Bi^{3+}	Ag^+	KCNS	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	Zn^{2+}	Resultados observados
—	10 al 10 ‰	20	—	—	Precipitado blanco sin redisolver todavía.
—	5 al 1 ‰	8	—	—	Disolución transparente.
5 al 10^{-2} ‰	2 id.	8	1	1	Precipitado rosa.



CUADRO NUM. 35

Núm. de gotas de disolución de:

Bi ³⁺	H ₂ SO ₄	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Zn ²⁺	Resultados observados
5 al 10 ⁻² ‰	5 del 2,5 N	2	1	1	Precipitado rosa.
5 id.	5 del 5 N	2	1	1	Id.
5 id.	5 del 10 N	2	1	1	Id.
5 id.	5 del con c	2	1	1	Id.

CUADRO NUM. 36

Núm. de gotas de disolución de:

Bi ³⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Zn ²⁺	Resultados observados
3 al 10 ‰	—	3	1	Precipitado blanco.
3 id.	1 al 10 ‰	3	1	Id. blanco rosado.
3 id.	2 id.	3	1	Id. rosa.
3 id.	1 al 30 ‰	3	1	Id. naranja.
3 id.	1 al 50 ‰	3	1	Id. naranja oscuro.
3 id.	2 id.	3	1	Id. naranja rojizo.
3 id.	1 al 100 ‰	3	1	Id. naranja rojizo.
3 id.	2 id.	3	1	Id. blanco rosado.
3 id.	3 id.	3	1	Líquido turbio.



CUADRO NUM. 37

	Valores teóricos que corresponden al Zn[Hg(CNS) ₄]	Valores experimentales	Relación Átomos % : peso atómico	Número de átomos
CNS ⁻ . . .	46,62 %	47,20 %	0,81	4
Hg	40,26 %	38,12 %	0,19	1
Zn	13,12 %	12,22 %	0,18	1
Pb	—	0,04 %	0,0002	Sin valor estequiométrico.

CUADRO NUM. 38

Núm. de gotas de disolución de:

Pb ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Zn ²⁺	Proporción límite
5 al 10 ⁻² %	5 al 1 %	—	—	—	—	—	2	1	1	100 : 1
5 id.	—	5 al 1 %	—	—	—	—	2	1	1	100 : 1
5 id.	—	—	5 al 1 %	—	—	—	2	1	1	100 : 1
5 id.	—	—	—	5 al 2 x 10 ⁻¹ %	—	—	2	1	1	20 : 1
5 id.	—	—	—	—	5 al 10 ⁻² %	—	2	1	1	Interferencia; prec. azul.
5 id.	—	—	—	—	—	5 al 10 ⁻² %	2	1	1	Interferencia; color y prec. rojo



CUADRO NUM. 39

Núm. de gotas de disolución de:								
Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Bi ²⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Zn ²⁺	Proporción límite
5 al 10 ⁻² ‰	5 al 1 ‰	—	—	—	2	1	1	100 : 1
5 id.	—	5 al 1 ‰	—	—	2	1	1	100 : 1
5 id.	—	—	5 al 10 ⁻² ‰	—	2	1	1	Interferencia; precipitado violeta.
5 id.	—	—	—	5 al 10 ⁻² ‰	2	1	1	Interferencia; precipitado rosa.

CUADRO NUM. 40

Núm. de gotas de disolución de:						
Pb ²⁺	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Zn ²⁺	Resultados observados
3 al 10 ⁻² ‰	6 al 10 ⁻¹ ‰	—	2	1	1	20 : 1
3 id.	—	6 al 10 ⁻¹ ‰	2	1	1	20 : 1

CUADRO NUM. 41

Núm. de gotas de disolución de:					
Ag ⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₄]	Bi ³⁺	Zn ²⁺	Resultados observados
10 al 10 ‰	10 al 100 ‰	3	3	1	Precipitado rojo intenso.
10 id.	50 id.	3	3	1	Id.
10 id.	100 id.	3	3	1	Poco precipitado rojo intenso.

CUADRO NUM. 42

Núm. de gotas de disolución de:					
Ag ⁺	KCNS	K ₂ [Ag(CNS) ₂]	Bi ³⁺	Zn ²⁺	Resultados observados
10 al 1 ‰	10 al 100 ‰	3	3	1	Precipitado rojo.
10 id.	20 id.	3	3	1	Poco precipitado rojo.
10 id.	30 id.	3	3	1	Poco precipitado blanco amarillento.

CUADRO NUM. 43

Núm. de gotas de disolución de:						
Ag ⁺	KCNS	K ₂ [Hg(CNS) ₂]	KCNS	Bi ³⁺	Zn ²⁺	Resultados observados
20 al 10 ⁻¹ ‰	4 al 50 ‰	3	1 al 30 ‰	3	1	Hidrólisis; prec. blanco ligeramente teñido de rojo.
		3	2 id.	3	1	Precipitado rojo característico.
		3	1 al 50 ‰	3	1	Id.
		3	1 id.	3	1	Reacción negativa.

