

Nuevas consideraciones sobre la reacción analítica de Montequi

Por

ENRIQUE MONLLOR MATARREDONA

Profesor de la Facultad de Ciencias

*Al querido maestro Dr. Sierra Jiménez,
que ha guiado mis primeros pasos por el
escabroso sendero de la investigación.*

*Como recuerdo imborrable de discípulo
agradecido.*

CONSIDERACIONES GENERALES

Entre las reacciones del catión cinc consideradas de mayor interés en el resumen de WENGLER y DUCKLER (1), se encuentra la reacción de MONTEQUI, que creemos muy apropiada para el reconocimiento de dicho catión, tanto por su seguridad, sensibilidad y especificidad, como por la sencillez de los productos que constituyen el reactivo.

Aparte de MONTEQUI, pocos han sido los investigadores que han tratado de explicar el mecanismo de esta reacción, por lo cual, desde el primer momento, nos pareció interesante intentar aclarar los fundamentos de la misma, ya que las pocas explicaciones que de ella hemos encontrado en la bibliografía son, a nuestro parecer, discrepantes.

Como es sabido, la reacción, según indica su autor (2), se realiza añadiendo, a la disolución problema que contiene cinc, una gota de disolu-



ción de sulfato de cobre al 0,5 por 100, acidulada con ácido sulfúrico, y adicionando después tres ó cuatro gotas del reactivo mercurisulfocianuro amónico, que él prepara disolviendo en 100 c. c. de agua 8 gramos de cloruro mercuríco y 9 gramos de sulfocianuro amónico. La presencia del cinc se reconoce por un precipitado de color violeta más o menos intenso que aparece instantáneamente si la cantidad de cinc es relativamente grande, y puede llegar a caracterizarse al microscopio, si ésta es pequeña, por cristales típicos de color violeta, formados, según él, por agrupaciones de cristales, unas veces cuadrangulares y otras puntiagudas, pero siempre de color violeta.

Este precipitado es para MONTEQUI un compuesto que corresponde a la composición estequiométrica $(\text{SCN})_3\text{HgCuZn}$, a cuya conclusión llega por un único análisis de una especie obtenida, «después de bastantes fracasos antes de preparar una combinación en la que el cobre y el cinc entraran en proporción equiatómica», adicionando sobre una disolución, calentada hasta franca ebullición, de 8 gramos de Cl_2Hg y 9,5 gramos de SCNNH_4 en 300 c. c. de agua, otra disolución, también hirviente, de 2,87 gramos de $\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 2,5 gramos de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 c. c. de agua a la que había añadido 25 c. c. de SO_4H_2 n/10.

En la serie de escrupulosos trabajos que MONTEQUI realiza para llegar a fijar las condiciones de la reacción, comienzan a aparecer cristales verdes de mercurisulfocianuro de cobre cuando la relación del volumen de la disolución de cinc empleada frente a la de cobre es superior a 1 c. c. de disolución cúprica ($\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1%) por 0,75 c. c. de disolución cúprica ($\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1%), que corresponde a una relación de cobre referido a la suma de cinc y cobre del 45,3 %. Para cantidades menores de disolución cúprica obtiene siempre agrupaciones cristalinas complejas de color oscuro en forma de nódulos de extraordinaria perfección.

Posteriormente, C. J. VAN NIEVENBURG (3), F. FEIGL (4) y TH. A. THOMSON (5), han estudiado la reacción desde el punto de vista analítico, aplicable como reacción de toque, microquímica y de tubo capilar. Emplean indistintamente el mercurisulfocianuro amónico o el potásico, aunque NIEVENBURG parece dar preferencia al mercurisulfocianuro potásico como reactivo.

V. CUVELIER (6) ha llegado, incluso, a emplear la coloración más o menos intensa del precipitado violeta del mercurisulfocianuro de cinc, obtenido en presencia de cobre, para la determinación del cobre por medidas colorimétricas de dicho precipitado. Alcanza por este procedimiento una especificidad aproximadamente diez veces mayor que la colorimetría ordinaria con ayuda de NH_4OH . En este mismo trabajo afirma CUVELIER, sin apoyar su afirmación por experiencia alguna, que la especie que precipita es un cristal mixto de fórmula $\text{Hg}(\text{SCN})_3(\text{Cu}\cdot\text{Zn})$.



La misma afirmación sostiene, sin que tampoco aduzca prueba experimental, en otro trabajo posterior (7) al estudiar la especie análoga que se obtiene precipitando con mercurisulfocianuro alcalino el cinc en presencia, incluso, de indicios de cobalto.

El método de determinación cuantitativa de muy pequeñas cantidades de cobalto y cobre por colorimetría de estos precipitados, haciendo uso de dichos compuestos, ha sido posteriormente perfeccionado y usado por I. M. KORENMANN, A. M. LYSENKO y CH. W. MORDUSCHENKO (8).

El mismo criterio de CUVELIER siguen I. M. KORENMANN y E. N. LUKESHEVICH (9) al estudiar la micorreacción para el cobre con mercurisulfocianuro amónico cuando aquél se encuentra en presencia de cinc, cadmio, níquel y plomo, pero también sin intentar probar, de una manera decisiva, que la especie es un verdadero cristal mixto.

Ya KORENMANN, en un trabajo anterior (10), había admitido la capacidad de formar cristales mixtos con el mercurisulfocianuro de cinc, no sólo del cobre y del cobalto, sino también del hierro (férico y ferroso) y del níquel. En este trabajo consigue KORENMANN aumentar la sensibilidad de la reacción microquímica para el cobalto, cobre, hierro ferroso y hierro férico con mercurisulfocianuro en presencia de cinc hasta 0,00002, 0,000015, 0,00015, 0,00014 y 0,00002 mg. de metal, respectivamente, y para la reacción en tubo de ensayo hasta 0,0002, 0,0005, 0,012, 0,002 y 0,033 mg. de cobalto, cobre, hierro ferroso, hierro férico y níquel por un centímetro cúbico, respectivamente.

Aunque no nos ha sido posible consultar el trabajo original, parece ser que L. M. KULBERG (11) afirma que el precipitado violeta originado en la precipitación que nos ocupa es debido a $ZnHg(SCN)_2 \cdot CuHg(SCN)_2$, adsorbido por $ZuHg(SCN)_2$, ignoramos en qué fundamentos se basa para llegar a esta conclusión.

Después de MONTEQUI, sólo M. STRAUMANIS y E. ENCE (12) son los únicos que han pretendido hacer un estudio detenido de la reacción, aunque consideramos este estudio más bien dentro del campo cristalográfico que del analítico. STRAUMANIS consigue cristales totalmente violeta con hasta una relación de cobre en la mezcla Cu + Zn del 35 al 38,5%, a partir de la cual y hasta el 95 % en Cu obtiene mezclas perfectamente definidas de cristales verdes y violeta; los primeros, según él, de mercurisulfocianuro, de cobre puro, y los segundos, cristales mixtos sobresaturados de cobre. Cuando la proporción en cinc frente a la suma Cu + Zn es inferior al 5 %, no obtiene más que cristales verdes, en los cuales, disueltos en poco ácido nítrico y después de la usual separación del mercurio y del cobre, no encuentra el cinc con ferrocianuro potásico, amarillo de metanilo y dietilanilina.

En dicho trabajo, STRAUMANIS estudia, cristalográficamente, no sólo



los cristales violeta de mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre, sino también los cristales de ambas especies puras, estableciendo para ellas relaciones paramétricas definidas.

Los cristales de mercurisulfocianuro de cinc puro los obtiene precipitando una disolución de cloruro de cinc purísimo (preparado por él) con exceso de mercurisulfocianuro amónico (que prepara disolviendo cantidades calculadas de sulfocianuro mercúrico y sulfocianuro amónico en una pequeña cantidad de agua, cristalizando y preparando con los cristales obtenidos una disolución al 10 %). El polvo precipitado lo disolvió en la cantidad correspondiente de agua hirviente (unos dos gramos en dos litros), dejándolo cristalizar por lento enfriamiento. Obtuvo así cristales de hasta un milímetro de largos que eran incoloros a la luz reflejada y rosa pálido por refracción, y a quienes atribuyó la forma de bifenoides tetragonales. De la misma manera obtiene el mercurisulfocianuro de cobre de color verde, cuyo estudio le lleva a la conclusión de que está formado por bipirámides rómbicas.

Los cristales de la especie mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre los obtuvo STRAUMANIS disolviendo en ácido nítrico cantidades determinadas de cinc y de cobre, aumentando la cantidad de cobre, referido a la suma de cinc y cobre, a partir de 1 % en Cu; diluyendo hasta dos litros y agregando a la disolución hirviente 1,5 veces la cantidad necesaria (según el cálculo) de mercurisulfocianuro amónico; dejando enfriar lentamente y recogiendo, a las 18 horas, el precipitado cristalino obtenido.

Observó que, cuando los cristales habían sido obtenidos con una mezcla cinc-cobre en la que había hasta 2 % de cobre, su forma exterior era igual a la de la sal de cinc pura. A partir del 5 %, las formas, más pequeñas, aunque más regulares, muestran ciertas deformaciones en las caras respecto a las del cristal del mercurisulfocianuro de cinc. Desde el 30 % presentan una tendencia al alargamiento, formándose finas agujas, afiladas y deformadas, cuya apariencia externa, sin embargo, sigue recordando a la anterior. Ya a partir del 40 %, la mayor cantidad de cristales son violeta oscuro, agregados complejos de agujas, con los que existen, además, hojitas cristalinas de color verde, fuertemente birrefringentes, cuya forma exterior se parece a la del mercurisulfocianuro de cobre puro.

Afirma STRAUMANIS que la especie que constituye los cristales violeta no se trata de una combinación, sino de cristales mixtos, en los que se mantiene la forma exterior de los cristales de mercurisulfocianuro de cinc, a pesar de las cantidades crecientes de cobre. No pudo determinar el límite de miscibilidad exactamente, porque la imposibilidad práctica de realizar una separación de los cristales violeta de los verdes no le



permitió hacer un análisis de cada una de las especies, aunque fija la probabilidad máxima de que este límite esté comprendido entre el 35 y el 38,5 % de cobre.

La lectura de todos los trabajos que, someramente, hemos citado, nos revela aparentemente cierta discrepancia entre los diversos (muy pocos) investigadores que se han ocupado de esto.

Por una parte, MONTEQUI afirma que se trata de una combinación química, basándose tan sólo en un único análisis de una especie, que prepara en condiciones fijadas de antemano, para cuya obtención emplea una disolución que contiene cantidades estequiométricas de cinc y de cobre (0,6526 gramos de cinc y 0,6364 gramos de cobre, en las cantidades de $\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que emplea MONTEQUI).

STRAUMANIS, por otra parte, al establecer su conclusión de que se trata de cristales mixtos, dice que, al realizar un análisis de los cristales por él obtenidos, la relación del cobre al cinc continuaba siendo la misma que en la disolución de partida. Su trabajo queda incompleto, ya que no parece dar una explicación de lo que en esta precipitación tiene lugar. A pesar de todo, seguimos creyendo que el trabajo de MONTEQUI es el más completo de los que hasta hoy existen sobre el particular, ya que en él, al menos, existe un intento de explicación del proceso.

MONTEQUI y STRAUMANIS proceden de distinta manera al preparar el compuesto violeta. El primero opera vertiendo sobre la disolución, medianamente diluida, del mercurisulfocianuro reactivo la disolución que contiene la mezcla cinc-cobre. STRAUMANIS lo realiza a la inversa: sobre la disolución, muy diluida, que lleva el cinc-cobre vierte el reactivo de baja concentración. Ambos realizan la precipitación en caliente y con exceso de reactivo.

En cuanto a las ideas de los demás investigadores citados, respecto a la composición del precipitado, no podemos ofrecer una crítica segura, puesto que la opinión que sostienen la mayoría de ellos afirmando tratarse de cristales mixtos no se basa en ninguna prueba experimental; sus trabajos son exclusivamente de aplicación analítica. Tan sólo podría citarse como antagónica la sugerencia de KULBERG, pero sólo nos atrevemos a mencionarla por desconocer los procedimientos seguidos hasta llegar a tal conclusión.

Esta aparente discrepancia, que hace bien patente cómo cada investigador no parece haber considerado los resultados de los demás, nos invitaba a estudiar esta reacción con más detalle, tanto para el mejor conocimiento teórico de su mecanismo como para hacer posible, por él, el perfeccionamiento de ella desde el punto de vista de su sensibilidad y especificidad, ya que la importancia de la reacción así lo merece.

Para ello, creímos conveniente estudiar separadamente, desde el pun-



to de vista analítico, las reacciones de los cationes cinc y cobre con los mercurisulfocianuros; estudiando las modificaciones que tienen lugar, según las circunstancias de la precipitación, y establecer la comparación, para después desarrollar el estudio de la precipitación con dichos reactivos de entrambos cationes.

ESTUDIO DE LAS ESPECIES PURAS

ESTUDIO DEL MERCURISULFOCIANURO DE CINC

Precipitación cuantitativa del mercurisulfocianuro de cinc

La especie que precipita, cuando se trata una sal de cinc pura con un mercurisulfocianuro alcalino, responde exactamente a la fórmula



a la que, después de vistos los estudios realizados sobre el mecanismo de formación de la especie análoga $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ por L. M. KULBERG y E. J. MATENKO (13), quienes concluyen que sólo puede ser un mercurisulfocianuro de cobalto en contra de otros investigadores (14) que la consideraban un cobaltocianuro de mercurio, debemos admitir, con mayor razón, la estructura de mercurisulfocianuro de cinc. Esto ha permitido poderla emplear, por diferentes autores, como un método exacto de dosificación del cinc, dada la gran magnitud molecular de la combinación en que se ha introducido dicho metal.

Entre los que han estudiado y aplicado este sistema de dosificación del cinc se encuentran W. C. VORLÜRCH, G. COOPER, WM. J. CLAYTON y H. PFANN (15), que emplean, como reactivo precipitante, mercurisul-

focianuro potásico 0,1 M, con un exceso de 10 % de sulfocianuro; realizan la precipitación con agitación mecánica. J. J. LURJE y N. A. FRILIPPOVA (16), usan el método para la dosificación del cinc en hierro, y W. W. MELNIKOW (17) para la dosificación del cinc en cadmio metálico. I. SARUDI (18) perfecciona la operación, precipitando el cinc en medio ácido, con agitación, con mercurisulfocianuro potásico de un 6 %, añadiendo alcohol de 33 %; consigue determinar cantidades de cinc hasta 0,005 gramos, usando volumen reducido. A. C. TIRUS y J. S. OLSEN (19) usan, para determinar el cinc, el mercurisulfocianuro de cinc de una manera indirecta; precipitan éste, lo disuelven en IK y valoran el exceso aparente de IK con nitrato mercúrico 0,1 N; obtienen un error de hasta 0,6 % para 0,16 gramos de cinc.

Hemos querido, asimismo, confirmar los resultados de la precipitación cuantitativa del mercurisulfocianuro de cinc, operando en diferentes condiciones. Se han empleado diluciones distintas de la sal de cinc, métodos de precipitación ordinarios y con agitación violenta (procedimiento de precipitación de P. DUTOIT y GROBERT (20), mercurisulfocianuro amónico (en medio ácido y neutro) y ácido mercurisulfocianhídrico. Para todas las precipitaciones hechas se ha empleado el mismo volumen de disolución de $\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al 10 % (25 c. c. medidos siempre en la misma pipeta), que contenía exactamente 0,6130 gramos de cinc, determinados electrofóticamente. La precipitación se ha realizado dejando caer, gota a gota, el reactivo sobre la disolución de sal de cinc, que se agitó, en unos casos, con una varilla y, en otros, con aparato de agitación a 2.000 revoluciones por minuto. Se ha empleado siempre el mismo volumen de reactivo (25 c. c.) y la disolución problema se diluyó, en cada caso, hasta el volumen conveniente de agua destilada. Después de filtrar, por crisol Gooch, se lavó el precipitado, totalmente, con el mismo volumen de agua en todos los casos (80 c. c.). El precipitado, una vez lavado, se desecó a la estufa a 100° , hasta peso constante. En la tabla I se expresan los valores medios de las determinaciones realizadas en las distintas condiciones que para cada caso se indican.

Como puede verse en la tabla, se obtienen valores altos (aunque no exageradamente elevados), cuando se emplean disoluciones muy concentradas de cinc (más de 2 gramos de cinc en 100 c. c. de disolución) (experiencia 1); valores bajos cuando la disolución es pequeña (0,3 gramos de cinc en 100 c. c. de disolución) o se realiza la precipitación en medio ácido (experiencias 3 y 4); valores muy altos (aunque vayan disminuyendo a medida que aumenta la dilución) si se emplea como precipitante el ácido mercurisulfocianhídrico, ya sea con agitación ordinaria (experiencias 6, 7 y 8) o con agitación muy fuerte (experiencia 9). Se consiguen muy buenos resultados cuando la concentración de cinc es



TABLA I

PRECIPITACION CUANTITATIVA DEL MERCURISULFOCIANURO DE CINC

Cantidad de cinc empleada: 0,6130 gramos (25 c. c. $\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ del 10 %)

Nr.	c. c. agua añadida	Dilución gr. de Zn en 100 c.c.	Medio	Reactivo Precipitante	Método agitación	Peso $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Zn}$	Cantidad de cinc	Error %
1	—	2,425	Neutro	mercurisulfocianuro	lento	4,6835	0,6145	+ 0,24
2	50	0,817	»	»	»	4,6724	0,6131	+ 0,01
3	150	0,350	»	»	»	4,6548	0,6108	- 0,35
4	50	0,721	10 c.c. $\text{SO}_4\text{H}_2\frac{1}{2}$	»	»	4,6546	0,6107	- 0,37
5	50	0,817	Neutro	»	rápido	4,6755	0,6135	+ 0,08
6	—	2,452	Acido	mercurisulf.-hidrico	lento	5,0300	0,6600	+ 7,66
7	50	0,817	Acido	»	»	4,9132	0,6447	+ 5,17
8	150	0,350	»	»	»	4,8516	0,6366	+ 3,85
9	—	2,452	»	»	rápido	4,9558	0,6502	+ 6,07



media (hasta 0,8 gramos de cinc en 100 c. c. de disolución), tanto si se agita lentamente (experiencia 2) como si se hace la agitación con motor (experiencia 5). El error en uno y otro caso ha sido, respectivamente, de 0,01 y 0,08 %.

Según hemos podido comprobar (como más adelante se verá), el mercurisulfocianuro de cinc es un compuesto que posee gran capacidad de adsorción, el cual no sólo es capaz de arrastrar sustancias que se encuentran en el medio en que se precipita, sino que también puede llevar consigo algo del reactivo precipitante, lo que se manifiesta más palpablemente cuanto mayor es la concentración. Por otra parte, esta especie, aunque prácticamente insoluble, se disuelve algo en el agua (100 grs. de agua disuelven 0,24 grs. de mercurisulfocianuro de cinc a 15°), solubilidad que aumenta en medio débilmente ácido. Además, es sabido que los sulfocianuros se descomponen en medio moderadamente ácido con desprendimiento de COS y, tal vez también, con formación de sulfocianógeno (21), que puede ser arrastrado por el mismo mercurisulfocianuro de cinc al precipitar.

Todas estas causas indicadas han podido intervenir en los resultados obtenidos antes.

Si se precipita con ácido mercurisulfocianhídrico, la formación de los productos de descomposición del sulfocianuro en medio ácido y ser arrastrados por el mercurisulfocianuro de cinc, da lugar a que se obtengan valores muy altos; de igual manera, se obtienen pesos elevados, precipitando con mercurisulfocianuro amónico neutro, cuando la concentración del cinc sobrepasa cierto valor, cosa que se explica por el arrastre de reactivo o del anión propio de la sal de cinc. Por el contrario, si la dilución de la sal de cinc es muy grande, o se hace la precipitación en medio ácido diluido (que no descompone el SCN), la solubilidad manifiesta del mercurisulfocianuro de cinc proporciona valores bajos. Sólo cuando ambas circunstancias (solubilidad y adsorción) pueden ser compensadas, entonces se obtienen resultados francamente buenos, como es el caso de emplear una concentración de cinc media (0,8 grs. de cinc por 100 c. c.).

El método es, pues, apropiado para la determinación del cinc y, por su comodidad y sencillez, recomendable si se siguen las siguientes indicaciones:

La disolución que contiene el cinc debe tener alrededor de 0,8 gramos de cinc por 100 c. c.; caso contrario, se diluye o evapora hasta alcanzar esta concentración. Se precipita el cinc con mercurisulfocianuro amónico del 20 %, en frío, empleando de él ligero exceso y añadiendo, gota a gota, sobre la disolución problema, que debe agitarse enérgicamente.



Una vez precipitado y dejado depositar, se filtra sobre crisol Gooch, se lava con agua y se deseca a 100° hasta peso constante. Debe evitarse la presencia de sales en gran cantidad (15) que puedan ser arrastradas por el compuesto cincico (de cobre, cobalto, hierro; etc.), que, aparte de colorear el precipitado, proporcionan valores altos. También debe evitarse la presencia de otras sales que, como el cloruro amónico, según ha comprobado CUVÉLIER (17), aumentan la solubilidad del mercurisulfocianuro de cinc.

Influencia de la velocidad de precipitación en la cristalización del mercurisulfocianuro de cinc ~

Este compuesto definido fué el empleado microquímicamente por BEHERENS para investigar el cinc, reacción que incluye en su obra de «Análisis Microquímico» (22) entre las reacciones de los mercurisulfocianuros alcalinos, como reactivos, y que está indicada, como de uso ya corriente, en todos los tratados de Microanálisis (Strebinger, pág. 92, 1942). La misma reacción ha llegado a servir a KORENMANN (23) para la investigación de pequeñísimas cantidades (0,000023 grs.) de iones mercuríco y mercurioso. Sin embargo, aunque D. GRAMACHO (24) asigna para el cinc un límite de identificación de 0,000022 gramos por un centímetro cúbico, esta reacción no está clasificada por WENGLER y DUCKER (1) como de las más importantes.

A pesar de que la reacción ha sido bien estudiada y su aplicación definida para determinadas condiciones, hemos querido ampliar los estudios realizados en estos laboratorios (25) para coordinarlos al fin que nos proponemos llegar en el presente trabajo.

Los cristales que de ordinario aparecen en las obras de Microquímica atribuidos al mercurisulfocianuro de cinc, son, unas veces, dendritas en forma de helechos (fotos 1 y 2 de la lámina I) (*) y, otras, cruces (foto 3); formas que dependen del reactivo empleado, de la concentración de éste, de la concentración de la disolución de sal de cinc, del anión de ésta y de otros muchos factores. Los cristales de la foto 1 han sido obtenidos con ocho centímetros cúbicos de nitrato de cinc al 0,75 %, sobre los que se han vertido dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro del 14 %. Los de la foto 2 lo han sido con cuatro centímetros cúbicos de la misma sal de cinc y dos centímetros cúbicos de sulfocianuro potásico de la mis-

(*) Todas las microfotografías presentadas, siempre que no se advierta otra cosa, han sido obtenidas con 450 aumentos.

ma concentración. Y los de la foto 3 con cuatro centímetros cúbicos de nitrato de cinc al 0,25 % y un centímetro cúbico de mercurisulfocianuro sódico al 14 %.

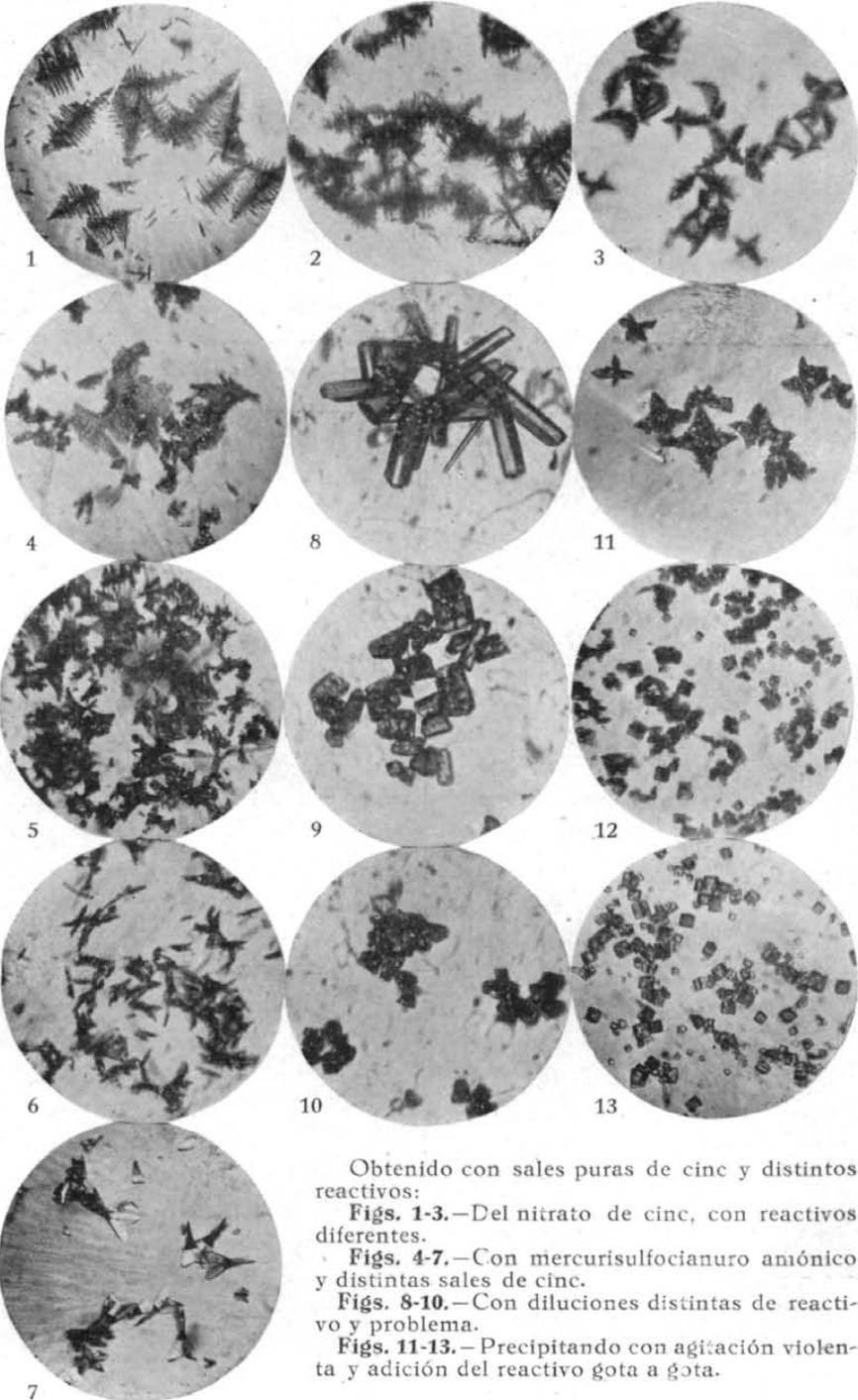
Hemos podido comprobar que cuanto mayor es la concentración en cinc y en reactivo, tanto más se acercan los cristales a las formas de la foto 1, y si estas concentraciones descienden, hay tendencia a la formación de cruces, sea cual fuere el catión del mercurisulfocianuro empleado.

Por otra parte, el anión de la sal de cinc también influye en la manera de agruparse los cristales. Esto se puede ver claramente comparando las anteriores microfotografías (1, 2 y 3), obtenidas las tres del nitrato de cinc, frente a las de la misma lámina, número 4, obtenida del sulfato de cinc; número 5, del cloruro de cinc; la 6, del acetato, y la 7, del citrato de cinc, precipitando, en todas ellas, con mercurisulfocianuro amónico del 14 %.

Cuando la disolución de la sal de cinc es muy poco concentrada, dicen los autores que se obtienen prismas definidos más o menos perfectos (12) y (24). En efecto, hemos visto que la modificación de las formas cristalinas, o al menos de las agrupaciones de cristales, está influenciada no sólo por la dilución de la sal de cinc, sino también por la del reactivo y por el defecto o exceso existente de éste en el momento de hacer la precipitación. La comparación de las fotografías anteriores con la 8, 9 y 10 de la lámina I ponen claramente de manifiesto este particular. La foto 8, obtenida de un centímetro cúbico de nitrato de cinc al 1 % y cinco gotas de mercurisulfocianuro amónico diluido, en la que había defecto de reactivo, tardó en precipitar unos quince minutos; la 9, de un centímetro cúbico de nitrato de cinc al 1 % y dos gotas de mercurisulfocianuro concentrado, con cantidades aproximadamente estequiométricas de cinc y mercurisulfocianuro alcalino, la precipitación no fué tan lenta, y la 10, de un centímetro cúbico de nitrato de cinc al 1 % y cinco gotas de mercurisulfocianuro amónico concentrado, con exceso de reactivo, precipitó con más rapidez. Si la precipitación se hace a la ebullición, pueden obtenerse cristales tan perfectos y bien formados como los de la foto 9, aunque sean mayores las concentraciones de reactivo y problema.

La influencia de la dilución se encuentra aún mucho mejor probada al comparar las fotografías 11, 12 y 13 de la lámina I. Para obtenerlas, se ha precipitado, agitando violentamente con motor a 2.000 revoluciones por minuto, el cinc contenido en 60 centímetros cúbicos de una disolución de sulfato de cinc cristalizado al 0,75 %, con mercurisulfocianuro del 5 %, dejándolo caer sobre la disolución de cinc, gota a gota, con una velocidad de una gota por segundo. Las tres fotografías correspon-

MERCURISULFOCIANURO DE CINC



Obtenido con sales puras de cinc y distintos reactivos:

Figs. 1-3.—Del nitrato de cinc, con reactivos diferentes.

Figs. 4-7.—Con mercurisulfocianuro amónico y distintas sales de cinc.

Figs. 8-10.—Con diluciones distintas de reactivo y problema.

Figs. 11-13.—Precipitando con agitación violenta y adición del reactivo gota a gota.



den a tres fracciones distintas de la precipitación. La primera fracción, número 11, con cristales sólo en forma de cruces, corresponde al precipitado, separado por centrifugación, después de haber añadido las 100 primeras gotas de reactivo; la segunda fracción, número 12, con cruces más o menos deformadas, pertenece al precipitado conseguido al añadir las segundas 100 gotas al líquido que quedó en la separación anterior; el líquido resultante de ésta, después de añadirle otras 100 gotas de mercurisulfocianuro amónico, nos suministró los cristales de la 13, formados por prismas pequeños bien definidos. En el líquido residual, después de esta última precipitación, pudimos comprobar la existencia de mercurisulfocianuro alcalino en exceso; el cinc había precipitado todo.

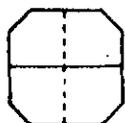
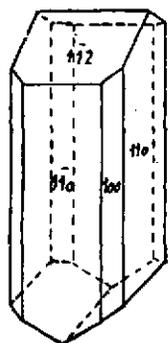


FIGURA 1

Cristal de mercurisulfocianuro de cinc, según Straumanis.

Es sabido que la velocidad de precipitación es uno de los principales factores de los que depende el que una especie definida cristalice en forma diversa o se agrupe de distinta manera. Esta velocidad de precipitación es función de las concentraciones de reactivo y problema y está también influenciada por causas puramente físicas introducidas en el método de cristalización, tales como la evaporación lenta o rápida a temperatura más o menos alta, el rápido o lento enfriamiento desde mayor o menor temperatura, etc. De estas y otras influencias se han ocupado ampliamente H. E. BUCKLEY y colaboradores (26) al estudiar la cristalización de diferentes sales simples.

La disminución de la velocidad de precipitación ha sido, por consiguiente, la causa que ha intervenido en la formación de los cristales bien definidos, que se han presentado en las últimas microfotografías (al parecer distintos a las dendritas y cruces vistas primeramente), análogos a los prismas de STRAUMANIS (12), obtenidos disolviendo el mercurisulfocianuro de cinc en gran volumen de agua hirviendo y dejando enfriar lentamente, y muy parecidos a las formas del mercurisulfocianuro de cadmio, cuyo precipitado está siempre constituido por cristales aislados, por la mayor lentitud de formación de esta especie.

Los cristales de mercurisulfocianuro de cinc así obtenidos son, para STRAUMANIS, bifenoides del sistema tetragonal y en su trabajo establece la forma de los mismos, tal como aparece en la figura 1, y las dimensiones de los ejes:

$$a = 7,823 \text{ \AA}$$

$$c = 4,319 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0,552$$



Influencia de sustancias extrañas en la cristalización del mercurisulfocianuro de cinc

Otra causa, comprobada también por H. E. BUCKLEY para determinadas sales simples, que influye asimismo en los cambios respecto a la forma usual de cristalización, es la presencia, en el medio en que se realiza la precipitación, de sustancias extrañas, que pueden obrar en el sentido de aumentar o disminuir la velocidad de precipitación o dar lugar a una aceleración de las velocidades de crecimiento de determinados planos, con tendencia al aniquilamiento de otros, pertenecientes también a los cristales que se desarrollan; acción que puede ser debida a la introducción en la red cristalina de iones o moléculas adsorbibles, que, conjuntamente con la disminución de la velocidad de precipitación antes indicada, contribuye también a producir mutaciones de las formas cristalinas.

Esta influencia notable ha sido comprobada y estudiada por nosotros con el mercurisulfocianuro de cinc.

Para ello, hemos procedido añadiendo a la disolución cínica sales alcalinas de aniones orgánicos o inorgánicos adsorbibles, en cantidad y concentración convenientes para que, sin causar precipitaciones del catión cinc por sí mismas, hagan descender la concentración iónica de éste o puedan ser arrastradas por el mercurisulfocianuro en la precipitación.

También se han empleado sales de distintos cationes alcalinos para hacer notar la influencia de éstos en la cristalización.

Modificaciones más o menos diferentes, debidas a la acción de la sal extraña presente, del catión y del anión de ésta, y del catión del reactivo, las podemos presentar en las series que figuran en las láminas II y III. Todas ellas han sido obtenidas tomando, en cada experiencia, cinco centímetros cúbicos de una disolución que contenía 0,8 % de nitrato de cinc y precipitando:

La primera serie, fotos de la 14 a la 19, con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro sódico del 14 %, habiendo puesto la sal de cinc en presencia de tartrato sódico en concentraciones crecientes de 0,4, 1, 2, 2,5, 3 y 3,5 %, respectivamente.

La segunda serie, fotos de la 20 a la 25, con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro potásico del 14 %, habiendo puesto, previamente, junto a la sal de cinc, tartrato potásico en las concentraciones de 0,4, 1, 2, 2,5, 3 y 3,5 %, respectivamente.

Y la tercera serie, de la 26 a la 31, con mercurisulfocianuro amónico



del 14 % y tartrato amónico de 0,4, 1, 2, 2,5, 3 y 3,5 %, respectivamente.

Por la comparación de las tres series, podemos deducir una aparente semejanza en la cristalización del mercurisulfocianuro de cinc cuando lo hace en presencia de sodio y potasio (prismas en el caso del tartrato) y una tendencia notable a la formación de esfenodros cuando, como ión extraño, existe presente el amonio. Estos esfenodros, más o menos deformados, los veremos después también al precipitar el cinc en presencia de acetato amónico (fotos 45 y 46 de la lámina IV), y nos han aparecido cuando lo hemos precipitado en presencia de gran cantidad de nitrato amónico muy concentrado (foto 47).

La influencia de los tres cationes está claramente puesta de manifiesto en la serie de la lámina III, que ha sido obtenida precipitando el cinc, en presencia de tartrato de sodio y potasio, con mercurisulfocianuro amónico del 14 %. La sal y concentración de cinc empleada ha sido la misma que en las tres series de experiencias anteriores y las concentraciones del tartrato de 1, 1,5, 2, 2,5, 3 y 3,5 %, respectivamente. En casi todas las fotos, sobre todo en aquellas en que la modificación cristalina ha sido más notable, junto a los esfenodros, que ya se habían visto al precipitar con el ión amonio presente, se ven también prismas perfectamente definidos, análogos a los que se nos presentaron antes con el sodio y potasio.

Los cristales presentados en la serie de la lámina IV, fotos de la 38 a la 42, corresponden a un grupo de experiencias realizadas precipitando con un centímetro cúbico de mercurisulfocianuro sódico del 14 % el cinc contenido en cuatro centímetros cúbicos de nitrato de cinc al 0,5 %, en presencia de cantidades crecientes de acetato sódico en las concentraciones del 0,5, 1, 2, 5 y 6 % para cada cristalización.

La serie de la lámina IV, figuras de la 43 a la 47, la hemos obtenido precipitando, con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 %, el cinc de 10 c. c. de disolución de nitrato de cinc al 0,4 %, en presencia de acetato amónico en las concentraciones respectivas de: 2, 4, 6 y 8 %.

Influencia notable la presenta también el lactato sódico, como puede verse en la serie de la lámina V, fotos 48 a 52. Los cristales han sido obtenidos precipitando con mercurisulfocianuro sódico cuatro centímetros cúbicos de nitrato de cinc al 0,4 %, que contenían lactato en concentraciones crecientes de 0,5, 1, 2, 2,5 y 5 % en lactato sódico. Se han obtenido prismas que crecen en la dimensión longitudinal a medida que aumenta la concentración de lactato presente.

También hemos logrado modificaciones graduales, dependientes de la relación de concentraciones de las dos sales, acetato sódico y lactato



sódico, puestas simultáneamente en presencia de la disolución cínica. Estas modificaciones pueden verse en la serie de la lámina V (fotos 53 a 57). Los cristales fotografiados han sido obtenidos precipitando, con un centímetro cúbico de mercurisulfocianuro sódico al 14 %, tres centímetros cúbicos de nitrato de cinc del 0,5 %, puesto en presencia de lactato y acetato sódicos en concentraciones crecientes de acetato y decrecientes de lactato. Los prismas de las dos primeras fotos, obtenidas en presencia de lactato al 2 % y acetato al 2 % y de lactato al 1 % y acetato al 3 %, respectivamente, análogos a los de la figura 52, muestran una clara influencia del lactato; los cristales en forma de prismas aciculados (todos iguales) de la figura 55 evidencian una acción intermedia de ambas influencias, se obtuvieron en presencia de lactato al 0,5 % y acetato al 5 %; y cuando se sobrepasa esta cantidad de acetato, como en la número 56 y 57, la influencia de éste se nota sobre la del lactato; han sido obtenidas en presencia de 0,5 % de lactato y 6 % y 6,5 % de acetato, respectivamente. Es de notar que en cada preparación los cristales han sido siempre iguales, como puede verse en las fotos, en las que se aprecia una mutación gradual de las formas, desde los cristales prismáticos de aspecto bacilar, propios de la influencia del lactato, número 52, hasta los cristales aciculares originados por la influencia del acetato sódico, foto 42.

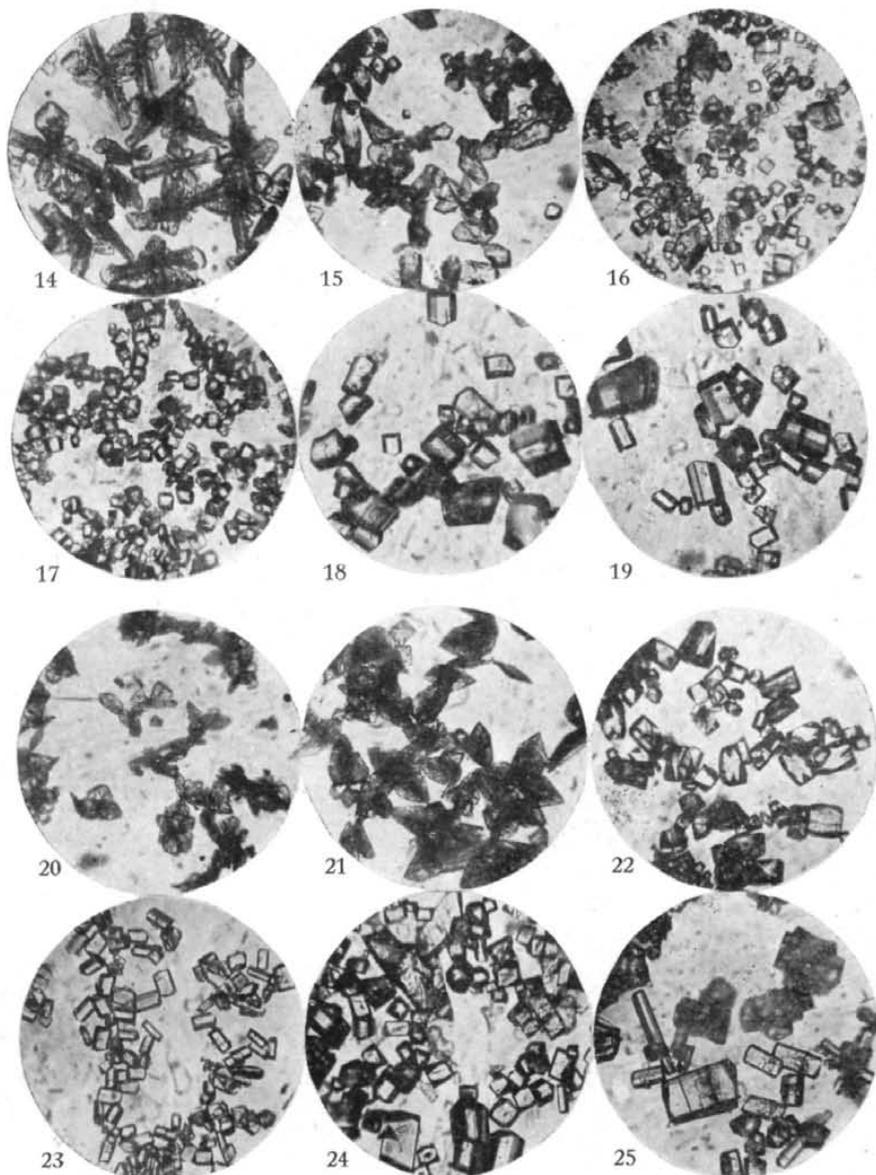
La presencia del citrato potásico a distintas concentraciones la hemos hecho patente en la serie expuesta en la lámina VI (fotografías 58 a 63), obtenida precipitando, con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 %; ocho centímetros cúbicos de nitrato de cinc del 0,5 %, puesto en presencia de concentraciones crecientes de citrato dipotásico en el orden de 0,25, 0,5, 1, 1,25, 1,5 y 3 %, respectivamente.

Modificaciones de tipo análogo nos ha producido la presencia del oxalato amónico en la precipitación del mercurisulfocianuro de cinc. Ello puede verse en la serie de la lámina VI; figuras 64 a 67, obtenida con cuatro centímetros cúbicos de nitrato de cinc al 1 % puesto en presencia de 0,125, 0,373, 0,75 y 1,25 % de oxalato amónico, respectivamente, y precipitando con mercurisulfocianuro amónico del 14 %.

Con el mismo objeto, se han empleado sales de aniones minerales fácilmente adsorbibles, que han dado, asimismo, modificaciones, más o menos sensibles, en la cristalización del mercurisulfocianuro de cinc. Ejemplo de ellas es el caso que presentamos en la lámina VII (figuras 66 a 72), que se han obtenido precipitando, con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro del 14 %, el cinc existente en ocho centímetros cúbicos de disolución de nitrato de cinc al 0,5 % en presencia de molibdato sódico en las concentraciones crecientes de 0,3, 0,5, 1, 2 y 4 %.

La precipitación del mercurisulfocianuro de cinc está acelerada por

MERCURISULFOCIANURO DE CINC

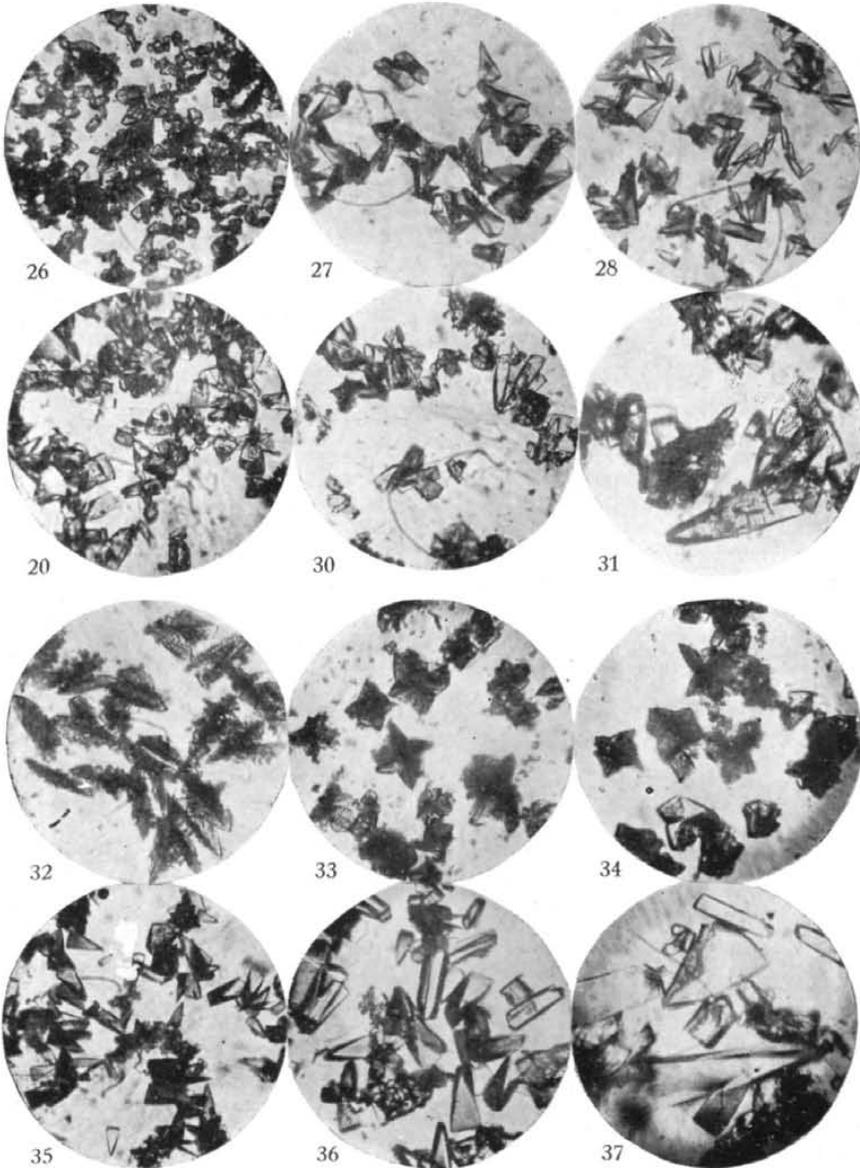


Figs. 14-19.—Precipitando con mercurisulfocianuro sódico, en presencia de distintas concentraciones de tartrato sódico.

Figs. 20-25.—Precipitando con mercurisulfocianuro potásico, en presencia de distintas concentraciones de tartrato potásico.



MERCURISULFOCIANURO DE CINC



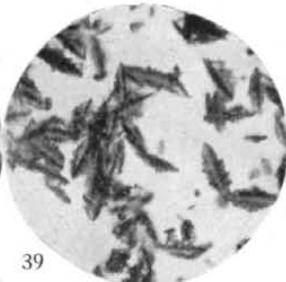
Figs. 26-31.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico, en presencia de distintas concentraciones de tartrato amónico.

Figs. 32-37.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico, en presencia de distintas concentraciones de tartrato de sodio y potasio.

MERCURISULFOCIANURO DE CINC



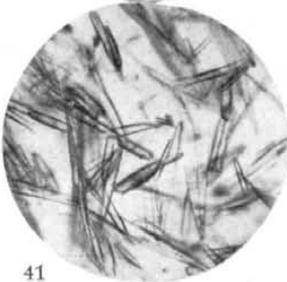
38



39



40



41

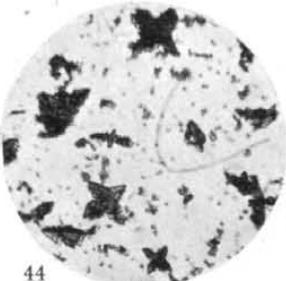


42

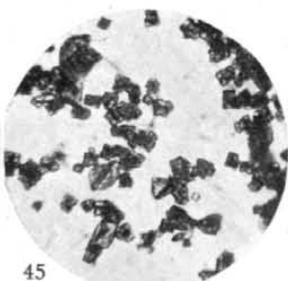
Figs. 38-42.—Precipitando con mercurisulfocianuro sódico, en presencia de distintas concentraciones de acetato sódico.



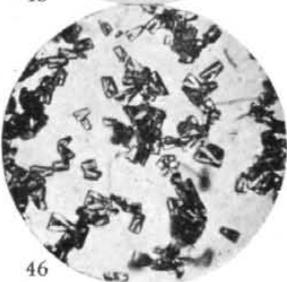
43



44

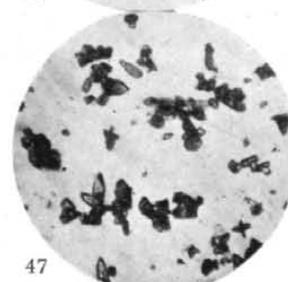


45



46

Fig. 43-46.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico, en presencia de distintas concentraciones de acetato amónico.

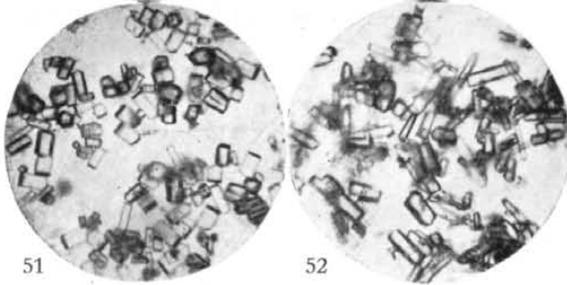
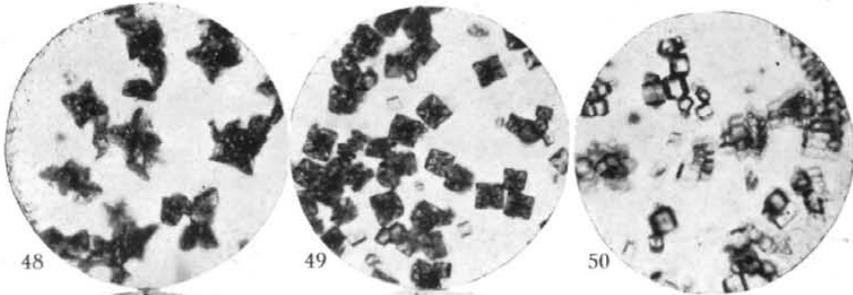


47

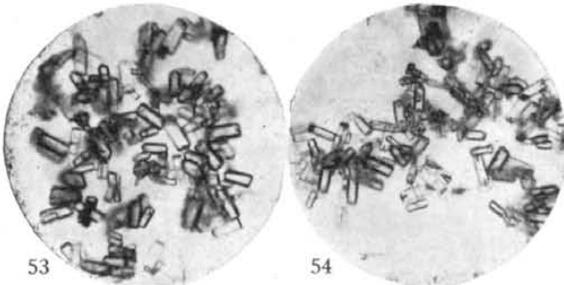
Fig. 47.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico, en presencia de gran cantidad de nitrato amónico.



MERCURISULFOCIANURO DE CINC



Figs. 48-52. — Precipitando con mercurisulfocianuro sódico, presencia de distintas concentraciones de lactato sódico.



Figs. 53-57. — Precipitando con mercurisulfocianuro sódico, en presencia de cantidades distintas de acetato sódico y lactato sódico.





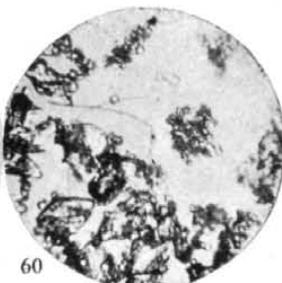
MERCURISULFOCIANURO DE CINC



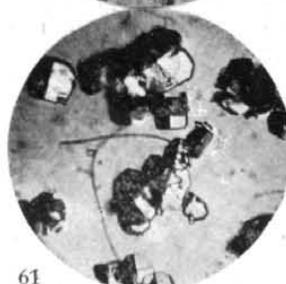
58



59



60



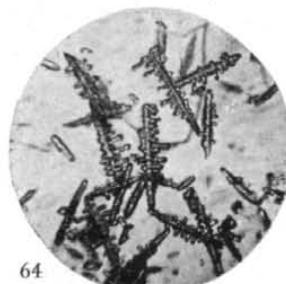
61



62



63

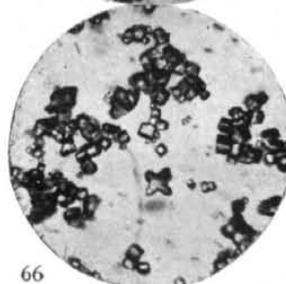


64



65

Figs. 58-63. — Precipitando con mercurisulfocianuro amónico, en presencia de distintas concentraciones de citrato dipotásico.



66

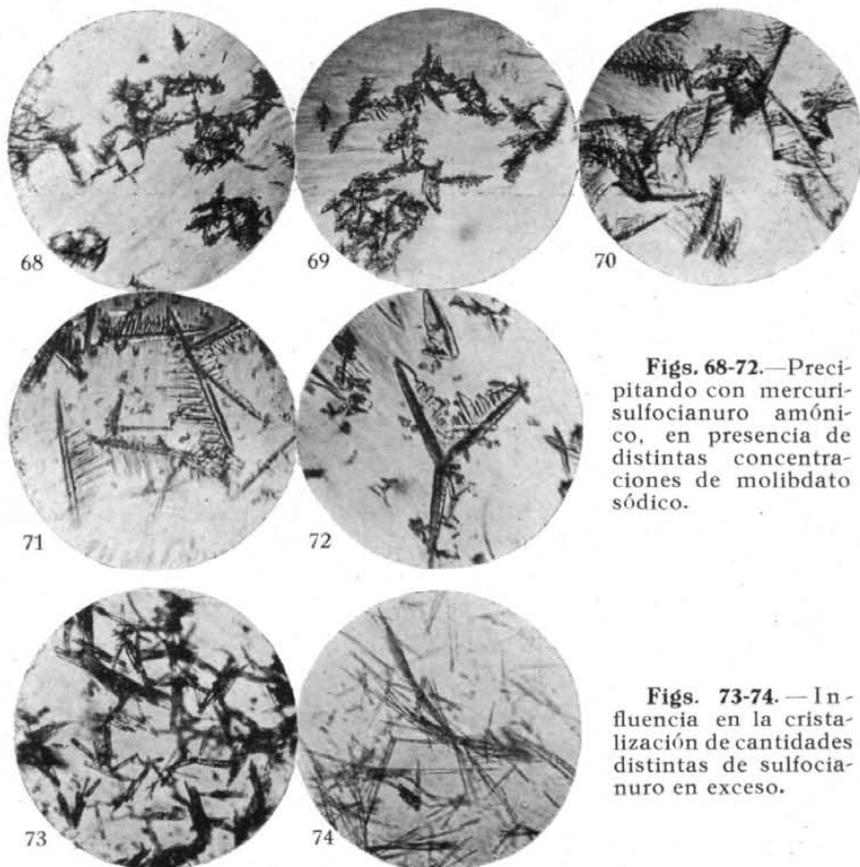


67

Figs. 64-67. — Precipitando con mercurisulfocianuro amónico, en presencia de distintas concentraciones de oxalato amónico.



MERCURISULFOCIANURO DE CINC



Figs. 68-72.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico, en presencia de distintas concentraciones de molibdato sódico.

Figs. 73-74.—Influencia en la cristalización de cantidades distintas de sulfocianuro en exceso.



la presencia de ácidos. Los ácidos minerales aumentan más que los orgánicos la velocidad de precipitación. Sin embargo, aunque este incremento es menor cuando se emplean los ácidos orgánicos de las sales utilizadas antes—tartárico, acético, cítrico, etc.—, la modificación cristalina no es apenas apreciable, se siguen formando cruces o dentritas, debido a la rapidez con que el mercurisulfocianuro de cinc ha precipitado en estas condiciones.

Interesante es la influencia que ejerce el sulfocianuro en exceso en la precipitación del mercurisulfocianuro de cinc, no sólo por la modificación—muy notable—de la cristalización, sino por las consecuencias que pueden derivar, como después veremos, al precipitar la mezcla de iones cinc-cobre con mercurisulfocianuro alcalino en presencia de exceso de sulfocianuro. Las dos fotografías 73 y 74, de la lámina VII, han sido obtenidas precipitando el mercurisulfocianuro de cinc estando presente el SCN en exceso. La diferencia apreciable en la forma de las agujas se debe a las condiciones distintas con que hemos llevado a cabo la precipitación. La primera, 73, ha sido hecha a partir de tres centímetros cúbicos de disolución, en la que había nitrato de cinc al 0,6 % y sulfocianuro potásico al 3 %, con una gota de mercurisulfocianuro potásico. La segunda, 74, con 13 centímetros cúbicos de disolución, en la que el nitrato de cinc se encontraba al 1 % y el sulfocianuro potásico al 15 %, añadiendo tres gotas de disolución de cloruro mercúrico al 5 %.

También hemos tenido ocasión de estudiar los efectos de la variación de la velocidad de precipitación del mercurisulfocianuro de cinc, no sólo cambiando las concentraciones de la sal de cinc y del reactivo o añadiendo sustancias extrañas que la aumenten o la retarden, por separado, sino procurando conjugar simultáneamente ambas acciones.

Ya hemos visto que cuando la sal de cinc se encontraba muy diluida y se empleaba muy poco reactivo (y también cuando la precipitación—mejor cristalización—se hacía dejando enfriar lentamente una disolución de mercurisulfocianuro de cinc), se obtenían prismas análogos a los de STRAUMANIS y perfectamente formados (figura 8, lámina I) y esfenodros claramente definidos. También se obtenían los mismos resultados, por ejemplo, cuando poníamos en presencia de la sal de cinc que iba a precipitar una cantidad conveniente de tartrato alcalino. Los resultados obtenidos por nosotros al unir ambas acciones han sido dignos de tener muy en cuenta. Estos han quedado reflejados en los cristales fotografiados en las microfotografías 75 a 79 de la lámina VIII (*). Los de las tres primeras son prismas tetragonales esfenoédricos y los de

(*) Las microfotografías 75, 76, 77 y 79 han sido obtenidas con 260 aumentos.



TABLA II

INFLUENCIA DEL TARTRATO Y DE LA DILUCION

MEZCLA PRECIPITADA										MEZCLA PRECIPITANTE									
N.º	Forma de cristales	Concentraciones empleadas %		Volumen cc. Mezcla precipitada			Concentraciones mezcla precipda. %		cc. mercuri empleado	cc. Volumen total	Relación volúmenes Zn + Tar / Mer	Concentraciones %			Relación concentraciones Tr./Zn				
		(NO ₃) ₂ Zn	Tart.	(NO ₃) ₂ Zn	Tart.	Total	(NO ₃) ₂ Zn	Tart.				(NO ₃) ₂ Zn	Tart.	Merc.	Inic.	Pret.	Merc/Zn.	Final Merc/Tart.	
75	Prismas	0,5	10	1	1	2	0,25	5	1	3	2	0,16	3,3	5	20	20,8	31,25	1,5	
76	Prismas	1	10	1	0,5	1,5	0,66	3,3	0,2	1,7	7	0,58	3	1,6	5	5,2	2,75	0,5	
77	Prismas	2	10	1	1	2	1	5	0,4	2,4	5	0,83	4	2,3	5	4,8	2,77	0,5	
78	Esfenoedros	1	10	1	0,8	1,8	0,55	4,5	2	3,8	0,9	0,28	2,1	7,4	8,2	7,5	26,42	3,5	
79	Esfenoedros	4	10	1	2	3	1,3	6,6	2	5	1,5	0,8	4	5,6	5	5	7	1,4	



las dos últimas esfenodros marcadamente señalados. Han sido obtenidos en las condiciones siguientes:

La 75: Con dos centímetros cúbicos de disolución que contenía nitrato de cinc en la concentración de 0,25 % y tartrato amónico al 5 % (1 c. c. de nitrato de cinc 0,5 % + 1 c. c. de tartrato amónico al 10 %), precipitando con un centímetro cúbico de mercurisulfocianuro amónico.

La 76: Con 1,5 centímetros cúbicos de disolución conteniendo nitrato de cinc al 0,66 % y tartrato amónico al 3,5 % (1 c. c. de nitrato de cinc al 1 % + 0,5 c. c. de tartrato amónico al 10 %), precipitando con 0,2 c. c. de mercurisulfocianuro amónico.

La 77: Con dos centímetros cúbicos de disolución de nitrato de cinc al 1 % y tartrato amónico al 5 % (1 c. c. de nitrato de cinc al 2 % y 1 c. c. de tartrato amónico al 10 %), con 0,4 centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico.

La 78 se ha conseguido con 1,8 centímetros cúbicos de disolución que contenía nitrato de cinc al 0,55 % y tartrato amónico al 4,4 % (1 c. c. de nitrato de cinc al 1 % + 0,8 c. c. de tartrato amónico al 10 %), habiendo precipitado con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico.

Y la 79: Con tres centímetros cúbicos de disolución que contenía nitrato de cinc al 1,3 % y tartrato al 6,6 % (1 c. c. de nitrato de cinc al 4 % + 2 c. c. de tartrato amónico al 10 %), con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro.

En todos los casos, la precipitación ha sido lenta.

Las condiciones de la precipitación—volúmenes y concentraciones empleadas, relaciones entre los mismos y los resultados obtenidos—han sido resumidas en la tabla II.

En ella se puede ver que la formación de prismas (influenciada por la acción que ejerce el tartrato en la disminución de la velocidad de precipitación) o la de esfenodros (en los que está claramente manifiesta la influencia del reactivo—catión amonio—), no sólo depende de la relación de las concentraciones mercurisulfocianuro/cinc (cuando baja, formación de prismas; cuando alta, esfenodros), sino también de la relación mercurisulfocianuro/tartárico (cuando baja, prismas; cuando alta, esfenodros) y del volumen de la mezcla cinc + tartrato con respecto al volumen del reactivo empleado, si éste es pequeño en comparación con el primero, se forman prismas (75, 76 y 77), y si es casi del mismo orden, o mayor, esfenodros (números 78 y 79).

También se han unido ambas acciones al obtener los cristales fotografiados en las fotos números 80 y 81 de la lámina VIII, que lo han sido en presencia de acetato potásico frente a una sal de cinc de distinta concentración y empleando poco reactivo o un gran exceso de éste. Los



cristales de la 80 han sido obtenidos añadiendo cinco gotas de mercurisulfocianuro potásico sobre seis centímetros cúbicos de una mezcla de sulfato de cinc y tartrato potásico, en los que había 0,5 % de sulfato de cinc y 16,6 % de tartrato. Los de la foto 81 lo han sido vertiendo rápidamente y con agitación ocho centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 % sobre seis centímetros cúbicos de una disolución que contenía nitrato de cinc al 1,66 % y acetato potásico al 16,6 %.

Estos últimos cristales, exactamente análogos a los presentados en los tratados manuales de Microquímica para el mercurisulfocianuro de cobre verde, son una prueba irrefutable del isomorfismo existente entre ambas especies.

Coprecipitación de iones extraños con el mercurisulfocianuro de cinc

Esta modificación de las formas cristalinas, motivada, ya sea por influencia ejercida sobre la velocidad de precipitación por los aniones o cationes (alcalinos, hasta ahora) de las sales puestas en presencia de la sal de cinc, ya sea por arrastre de estos incorporados a la red cristalina del propio mercurisulfocianuro de cinc, ha sido también demostrada, y estudiada por nosotros, empleando sales inorgánicas de metales pesados.

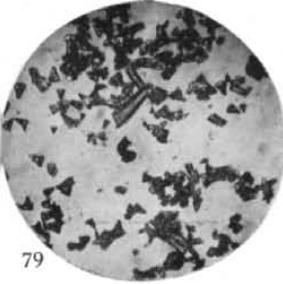
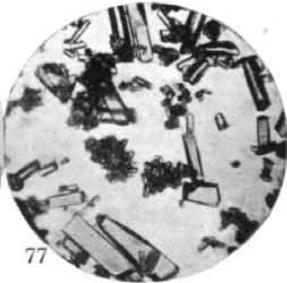
Sabido es que, al igual que el cobre coprecipita con el cinc en la reacción de MONTEQUI (cuyo estudio más detallado veremos más adelante), también lo hacen otros cationes como el Co^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Ni^{++} , etc. (véanse trabajos de CUVELIER, KORENMANN, THOMSON, etc., ya citados), algunos de los cuales, como el níquel y el manganeso, no precipitan con el mercurisulfocianuro en las condiciones ordinarias. Este arrastre del metal extraño, que tiene lugar en mayor o menor cantidad, según la concentración del mismo presente, es producida por su introducción en la red, de una manera simple o compleja, ocupando posiciones que corresponden al cinc y de las que éste ha sido desplazado.

Esto hemos tenido ocasión de comprobarlo de dos maneras: precipitando conjuntamente el cinc y el metal extraño con mercurisulfocianuro (lo cual ya ha sido estudiado y empleado ventajosamente), y procurando el intercambio después de haber precipitado el mercurisulfocianuro de cinc puro.

De casi todas estas reacciones e intercambios se ha sacado partido para la investigación del cinc y del otro metal. Tales son, aparte de los de MONTEQUI, los resultados de L. M. KUHLEBEG (27), P. KRUMHOLZ (28), CUVELIER (6) y FEIGL (4), con respecto a la investigación microquímica del cobalto y de cobre en presencia del cinc y del cinc en presencia de



MERCURISULFOCIANURO DE CINC

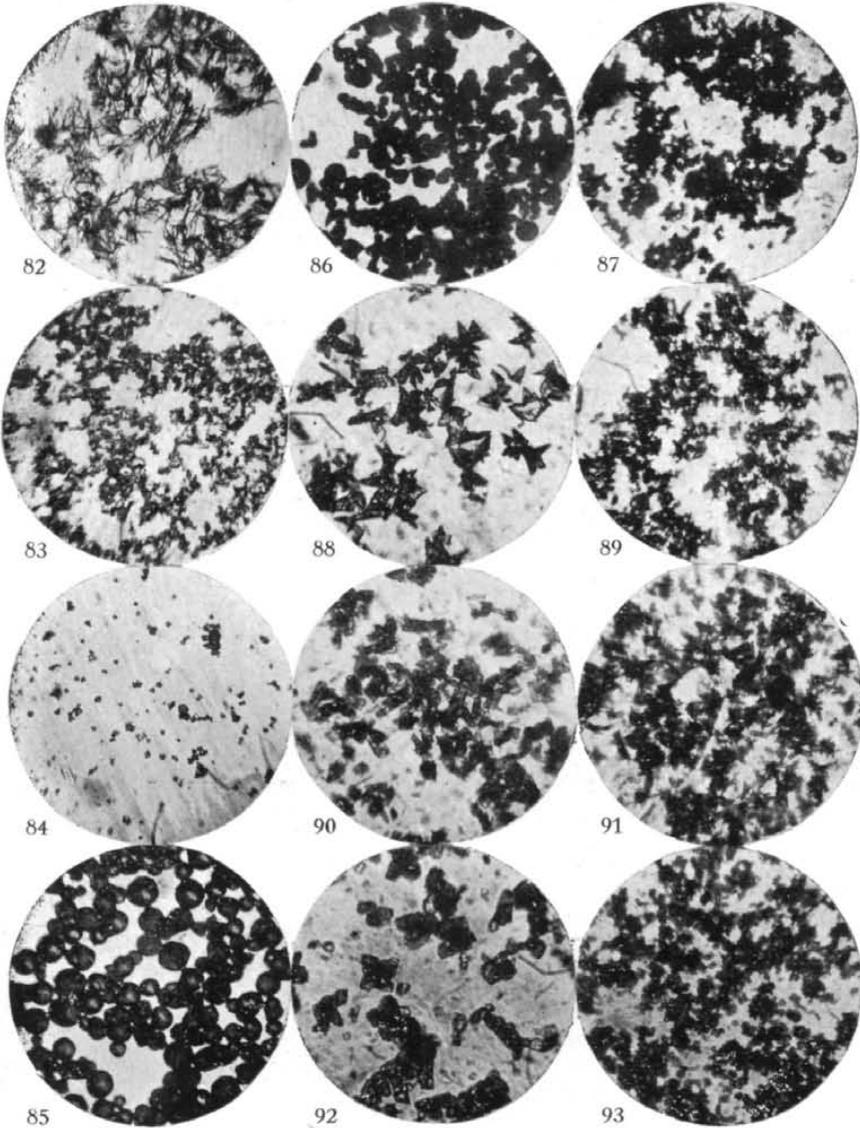


Figs. 75-79.— Influencia en la cristalización de concentraciones distintas de sal de cinc, tartrato y reactivo.



Figs. 80-81.— Influencia en la cristalización de concentraciones distintas de sal de cinc, acetato y reactivo.

MERCURISULFOCIANURO DE CINCO



Presencia de sales de metales pesados:
Figs. 82-85.—Obtenido en presencia de nitrato de níquel a distintas concentraciones, sin agitación.

Obtenidos con agitación, a la directa y a la inversa:

Figs. 86-87.—En presencia de níquel.

Figs. 88-89.—En presencia de hierro ferroso.

Figs. 90-91.—En presencia de hierro férrico.

Figs. 92-93.—De la sal de cinc pura.

cobalto y de cobre; los de THOMSON (5), que extiende la reacción al níquel en tubo capilar; los de KORENMANN (9), que amplía la sensibilidad de la reacción microquímica para el Fe^{++} , Fe^{+++} y Ni^{++} con mercurisulfocianuro en presencia de cinc, etc.

El color que toma el precipitado de mercurisulfocianuro de cinc es distinto según sea el catión que coprecipita con él. Es violeta con el Cu^{++} , azul con el Co^{++} , pardo con el Fe^{++} , violeta con el Fe^{+++} , rosa con el Mn^{++} , verde con el Ni^{++} ; colores que son más o menos intensos según la concentración del metal extraño presente. Pero éste no sólo determina el color, sino también una modificación de la cristalización, similar a la producida por las sales alcalinas antes empleadas.

Así, con el níquel, hemos obtenido una transición de cristales, desde finas agujas de color verde hasta nódulos del mismo color de forma redondeada, más o menos regulares, que, aunque parezcan amorfos, son formas perfectamente cristalinas con apariencia esférica. Esta gradación puede verse en la serie de la 82 a la 86 de la lámina IX, que ha sido obtenida precipitando, con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico, seis centímetros cúbicos de una disolución de nitrato de cinc y de nitrato de níquel, que contenía 0,66 % de sal cálcica por 0,33, 0,66, 1 y 1,33 % de la de níquel, respectivamente. Modificaciones cristalinas, si no tan intensas, sí bien sensibles, han sido obtenidas también con los otros cationes.

La agitación intensa y el exceso o defecto de reactivo han influido, también, en la perfección y variación de las formas cuando se ha precipitado el cinc en presencia de estos metales. La mezcla de la sal de cinc y la sal del otro metal (5 c. c. de nitrato de cinc al 2 % y 5 c. c. de la correspondiente sal del otro metal al 10 %) se ha precipitado, añadiendo mercurisulfocianuro amónico, gota a gota, sobre ella (a la directa), o el problema, gota a gota, sobre 10 centímetros cúbicos de reactivo (a la inversa), en ambos casos con agitación violenta. Se han recogido y fotografiado los cristales de las primeras porciones que han precipitado en cada caso. En la lámina IX están reunidas dichas fotografías.

Los números 86 y 87 están obtenidas en presencia de níquel, la primera a la directa y la segunda a la inversa; las 88 y 89, en presencia de sulfato ferroso amónico, a la directa y a la inversa, respectivamente; y las 90 y 91 con sulfato férrico-amónico, a la directa y a la inversa.

Aparte de los cristales obtenidos con el níquel, número 86, cuyas formas son similares a las conseguidas al precipitar con los métodos ordinarios (foto 85), la presencia de las sales ferrosa y férrica dan lugar a notables modificaciones cristalinas con suministros de cristales bien formados, pardo amarillento para el caso de la sal ferrosa y violeta para la férrica. Como puede comprenderse, la precipitación «a la directa»



TABLA III

ACCION DE LAS SALES DE METALES PESADOS SOBRE EL MERCURISULFOCIANURO DE CINC

<i>Sal empleada</i>	C O L O R D E L P R E C I P I T A D O		C R I S T A L E S			
			C O L O R		F O R M A	
	<i>En frío</i>	<i>En caliente</i>	<i>En frío</i>	<i>En caliente</i>	<i>En frío</i>	<i>En caliente</i>
$(NO_3)_2Co$	Azul pálido	Azul más intenso	Azulados	Azules	Como los de Zn	Id. y prismas
$(No_3)_2Ni$	Blanco	Verde manzana	Blancos	Verdes	Como los de Zn	Como los de Zn
$(SO_4)_3Fe(NH_4)_2$	Blanco	Amarillo pardo	Blancos	Pardos	Como los de Zn	Algó modificados
$(SO_4)_3Fe(NH_4)_3$	Pardo claro	Violeta	Pardo débil	Violeta	Como los de Zn	Modificados
SO_4Mn	Blanco	Violáceo	Blancos	Violeta	Como los de Zn	Agujas
$(NO_3)_2Cu$	Violeta	Violeta intenso	Violeta	Verdes	Prismas	Rombos



se ha hecho con defecto de reactivo, que es cuando la forma de los cristales ha sido más perfecta, en comparación con la precipitación «a la inversa», en la que se empleaba exceso de reactivo. Este mismo hecho lo hemos podido comprobar precipitando la sal de cinc pura con agitación, en las mismas condiciones, a la directa y a la inversa, 92 y 93.

Otra serie de experiencias, que nos permite llegar a una conclusión análoga, la hemos realizado de modo totalmente distinto: se ha precipitado el mercurisulfocianuro de cinc puro, a partir de 10 centímetros cúbicos de una disolución de nitrato de cinc al 2 %, con 10 centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 %. El precipitado blanco cristalino obtenido se ha centrifugado y lavado con agua destilada repetidas veces y se ha puesto en suspensión con disoluciones salinas de diferentes cationes durante 24-36 horas. Al cabo de dicho tiempo, se tomó la mitad de cada una de dichas suspensiones y se calentó hasta ebullición. Los resultados de dichas experiencias están resumidos en la tabla III.

En algunos casos no se ha manifestado fenómeno aparente ninguno en frío, pero en todos ellos la aparición del color y la modificación cristalina ha sido manifiesta al calentar. Lo más notable, sobre todo, ha sido el hecho de que la intensidad de color que tomaba el precipitado blanco de mercurisulfocianuro de cinc, aun en frío, era más intensa en la superficie del precipitado que estaba en contacto con la disolución salina.

Los cristales, según se indica en la tabla, han sido modificados en parte, sobre todo al calentar. De los casos más destacados hemos fotografiado el de la presencia del manganeso, foto 94 de la lámina X, en donde nos han aparecido prismas violeta muy interesantes, y el del cobre, foto 95, en el que hemos obtenido cristales rómbicos muy bellos de color verde.

Acción de los colorantes sobre el color y la cristalización del mercurisulfocianuro de cinc

Ya en una nota anterior (29) dimos a conocer someramente la acción que ejercen los colorantes ácidos o básicos sobre el mercurisulfocianuro de cinc cuando éste se precipita en presencia de ellos. Esta acción ha sido más ampliamente estudiada después y, en la mayoría de los casos, hemos podido comprobar, aparte de la decoloración casi total del medio, la modificación de la velocidad de precipitación del mercurisulfocianuro, la mayor regularidad de las formas cristalinas, la modificación de la cristalización en algunos casos y, sobre todo, la coloración del propio precipitado y de los cristales al microscopio.



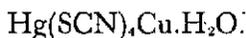
De todos los colorantes, la serie de los verdes ha sido la de mejor resultado frente al mercurisulfocianuro de cinc. Se han empleado: el verde brillante JJO (al 1 %), el verde luz Grüber (al 1 %), el verde de metilo (al 1 %), el verde malaquita (al 1 %) y el verde cianina Grüber (al 0,5 %). Aunque la variación de los cristales ha sido poco manifiesta en este caso, la coloración verde de los mismos, así como la del precipitado (aun después de lavado hasta que las aguas de loción eran incoloras), resultó perfectamente clara y el líquido resultante había quedado casi decolorado. La eritrosina también causa un efecto análogo tiñendo en rosa el precipitado y en rojo los cristales.

Si a la presencia de un colorante se une la presencia de otra sal extraña, por ejemplo el tartrato potásico, la acción de ambos se pone conjuntamente de manifiesto al aparecer los cristales con formas distintas a las ordinarias y profundamente teñidos. Tal es el caso de las fotos 96 y 97 (lámina X), que han sido sacadas, la primera, de los cristales verdes obtenidos añadiendo mercurisulfocianuro amónico a una mezcla conteniendo nitrato de cinc al 2 %, verde luz y tartrato potásico, y la segunda, de los cristales rojos que hemos conseguido, añadiendo disolución de nitrato de cinc a una mezcla de mercurisulfocianuro, eritrosina y tartrato potásico (en este caso hay que añadir el colorante al reactivo, pues la eritrosina precipita con el cinc, aunque el precipitado no es, ni con mucho, el que manifiesta la foto presentada).

ESTUDIO DEL MERCURISULFOCIANURO DE COBRE

La especie mercurisulfocianuro de cobre

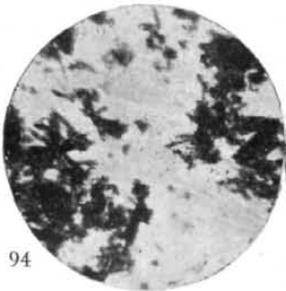
Al igual que el mercurisulfocianuro de cinc, el mercurisulfocianuro de cobré, obtenido por precipitación de una sal de cobre con mercurisulfocianuro amónico, responde a una fórmula definida. Pero fué considerado primitivamente, y así figura en los primeros trabajos de Microquímica (30), como un compuesto a quien corresponde la composición



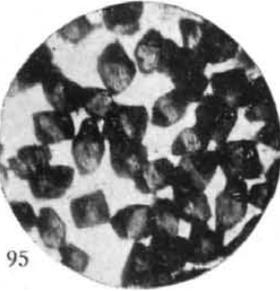
ROSEHEIM y COHN (31) lo consideraron ya, fundándose en datos analíticos, como un producto sin agua de cristalización, y MONTEQUI afirma



MERCURISULFOCIANURO DE CINC

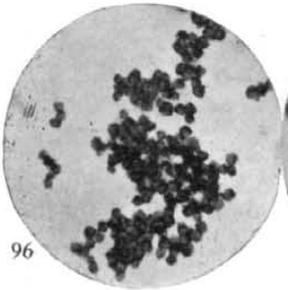


94

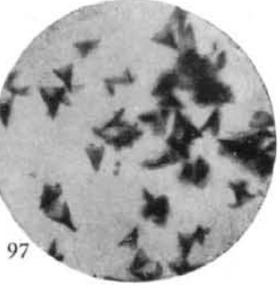


95

Figs. 94-95.—Precipitado puro y puesto en presencia de manganeso y cobre, respectivamente.



96



97

Figs. 96-97.—Precipitado en presencia de tartrato y de verde luz y eritrosina, respectivamente.





en su trabajo (2) que el producto es totalmente anhidro, lo que no es obstáculo para que en su reciente obra de «Análisis Cualitativo» (32) nos hable nuevamente del ya olvidado compuesto hidratado. Los datos analíticos de STRAUMANIS (12) descartan, no obstante, la existencia de dicha molécula de agua.

Como quiera que este asunto tiene gran importancia desde el punto de vista de la composición de los cristales de color violeta obtenidos por precipitación, con mercurisulfocianuro alcalino, de las mezclas de cinc y de cobre, hemos procedido, de nuevo, a comprobar la composición de la indicada especie, procurando realizar la desecación de la misma, en condiciones de muy baja temperatura por si dicha molécula de agua se perdiera en el proceso de desecación.

El SCN se ha determinado pesando el sulfato bórico obtenido precipitando a ebullición, con cloruro bórico, el líquido resultante de oxidar con agua de bromo en exceso una muestra pesada del compuesto cúprico. El mercurio y el cobre, disolviendo otra muestra del mismo en ácido nítrico diluido y determinando el mercurio como sulfuro mercuríco y el cobre electrolíticamente.

En la tabla siguiente están resumidos los resultados alcanzados. En la primera columna se dan los valores teóricos referidos a la fórmula $Hg(SCN)_2Cu$. En la segunda, los resultados del análisis de la especie obtenida en las condiciones experimentales usuales. En la tercera, de la preparación realizada escurriendo los cristales húmedos, lavando con acetona y desecando en desecador de sulfúrico.

TABLA IV

ANALISIS DEL MERCURISULFOCIANURO DE COBRE

V A L O R E S %

TEÓRICOS

ENCONTRADOS

Condiciones ordinarias Lavando con acetona

SCN	46,78	46,92	47,05
Hg	40,40	40,23	40,42
Cu	12,80	12,48	12,71



Como se ve, responde a la misma composición dentro de los errores experimentales permitidos. Además, los cristales húmedos y los desecados ulteriormente en las condiciones antedichas presentan al microscopio el mismo aspecto de la fotografía 98 de la lámina XI.

Influencia de la velocidad de precipitación en la cristalización del mercurisulfocianuro de cobre ~~~

También fué BEHERENS quien introdujo los mercurisulfocianuros alcalinos como reactivos de las sales de cobre, y, desde entonces, la reacción figura en los tratados de Microanálisis de uso corriente, como reacción sensible y específica del cobre, por el precipitado de color verde musgo característico y los cristales de color verde amarillento, que aparecen al microscopio en forma de lancetas, en cuya parte ancha muestran salientes angulosos, y que se reúnen, a menudo, formando agrupaciones en forma de estrellas.

Aunque la menor solubilidad y el marcado color de esta especie impiden realizar las observaciones tan claras como vimos en el cinc, sin embargo también hemos podido comprobar éstas y aplicar lo dicho para el mercurisulfocianuro de cinc al mercurisulfocianuro cúprico, sino con ejemplos tan numerosos, sí, al menos, con casos efectivamente notables.

Al igual que para el mercurisulfocianuro de cinc, influyen igualmente sobre la forma y modo de estar agrupados los cristales de mercurisulfocianuro de cobre, el reactivo empleado, el anión correspondiente a la sal de cobre utilizada, la dilución de éste y aquél, la agitación y otros factores.

Si la precipitación se hace en las condiciones ordinarias (sin agitación) y empleando una sal de cobre de anión mineral (nitrato, sulfato o cloruro) medianamente concentrada, y mercurisulfocianuro alcalino (de sodio, potasio o amonio) de concentración media, se obtienen masas informes, constituidas por la agrupación de pequeños cristales verdes, como puede verse en la foto 98, que ha sido obtenida precipitando cinco centímetros cúbicos de nitrato de cobre al 2 % con cinco centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 %.

Si se emplea el acetato de cobre, los cristales aparecen más sueltos y su aspecto es distinto según se precipite con mercurisulfocianuro sódico (foto 99), mercurisulfocianuro potásico (foto 100) o mercurisulfocianuro amónico (foto 101); como se ve en las fotos indicadas, que han sido obtenidas, cada una, con cinco centímetros cúbicos de acetato de cobre al 2 % y cinco centímetros cúbicos del reactivo correspondiente

al 14 %. En el caso del empleo del acetato de cobre, hemos notado que siempre el color del precipitado es de un verde sensiblemente más oscuro que el verde que resulta empleando sales de cobre de aniones minerales.

Esta influencia del anión de la sal de cobre y del catión del mercurisulfocianuro reactivo hemos tenido ocasión de comprobarla, también, unida a la acción de la fuerte agitación y del empleo de exceso o defecto de reactivo. Para ello, hemos procedido añadiendo sobre la sal de cobre, agitada violentamente, el reactivo, gota a gota (a la directa), y vertiendo, sobre el reactivo, agitado de la misma manera, la disolución de la sal de cobre, gota a gota (a la inversa). Los resultados más interesantes son los siguientes:

Las fotografías 102 y 103 (lámina XI) reproducen los cristales obtenidos empleando nitratos de cobre al 2 % y mercurisulfocianuro amónico al 14 %. La primera, 102, vertiendo, sobre diez centímetros cúbicos de sal cúprica, cinco centímetros cúbicos de reactivo; y la segunda, 103, sobre diez centímetros cúbicos de reactivo, tres centímetros cúbicos de la disolución cúprica; en ambos casos con violenta agitación.

Las fotos 104 y 105 de la lámina XI corresponden a los cristales separados, después de añadir, en la primera, 104, sobre diez centímetros cúbicos de acetato de cobre al 2 % cinco centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico al 14 %, y en la segunda, 105, sobre diez centímetros cúbicos del mismo reactivo, tres centímetros cúbicos de la misma sal cúprica.

Las microfotografías 106 y 107 han sido obtenidas de las fracciones cristalinas conseguidas al añadir, en la primera, 106, sobre diez centímetros cúbicos de acetato de cobre al 2 %, cinco centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro potásico al 14 %, y en la segunda, 107, sobre diez centímetros cúbicos del mercurisulfocianuro, dos centímetros cúbicos del acetato cúprico.

Finalmente, la 108 y la 109 de la lámina XII han sido obtenidas, las dos, precipitando, a la inversa, con mercurisulfocianuro sódico del 14 %, el acetato cúprico al 2 %, después de añadir, sobre diez centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro, 0,5 centímetros cúbicos del acetato, en la 109, con fuerte agitación.

Como puede compróbarse, al emplear sales inorgánicas de cobre se obtiene una mejor cristalización cuando existe defecto de reactivo, 106, mientras que si es el acetato el que se emplea, se obtienen mejores cristales cuando es muy poca la sal cúprica existente, como se ve al comparar la 108 y la 109.

La influencia de la agitación y de la dilución se ha puesto, asimismo, de manifiesto haciendo la precipitación con agitación fortísima (2.000 revoluciones por minuto en el agitador) de la disolución de la sal de



cobre, y dejando caer, gota a gota, el mercurisulfocianuro (una gota por segundo) sobre el cono de agitación. Así se ha operado, empleando 60 centímetros cúbicos de disolución de sulfato cúprico cristalizado del 1,16 % y mercurisulfocianuro amónico del 5 %. Los cristales formados en la segunda, cuarta y sexta fracciones, después de añadir, en cada una de ellas, 100 gotas de reactivo, y separar, por centrifugación, el precipitado, se han fotografiado en los números 110, 111 y 112 de la lámina XII. Puede observarse que los cristales son cada vez de mayor tamaño a medida que va quedando menos cobre por precipitar. Después de esta última fracción, ya separada, se comprobó que en el líquido residual ya no quedaba cobre.

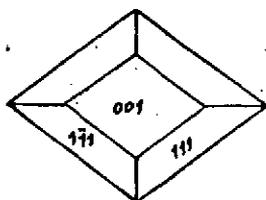
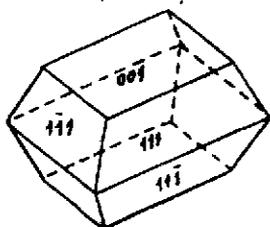


FIGURA 2

Cristal de mercurisulfocianuro de cobre puro, según Straumanis.

Cristales más o menos semejantes a éstos y de bastante perfección conseguimos precipitando cinco centímetros de sulfato de cobre al 0,5 % con una gota de mercurisulfocianuro amónico al 5 %, fotografía 113. Que pueden compararse, quizás, a las bipirámides rómbicas de STRAUMANIS (12), que consiguió disolviendo en gran cantidad de agua hirviendo el mercurisulfocianuro de cobre obtenido precipitando a ebullición y dejando enfriar lentamente. La forma que asigna STRAUMANIS a estos cristales es la representada en la figura 2, para la que establece las siguientes magnitudes:

$$a = 7,68 \text{ \AA}$$

$$b = 9,02 \text{ \AA}$$

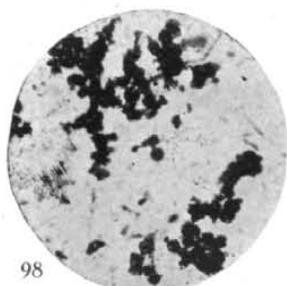
$$c = 15,19 \text{ \AA}$$

Sin embargo, como después veremos, también hemos conseguido nosotros de otro modo las bipirámides rómbicas de STRAUMANIS.

Influencia de sustancias extrañas en la cristalización del mercurisulfocianuro de cobre

La presencia de sustancias extrañas en el medio de precipitación también tiene una influencia muy marcada en la cristalización del mercurisulfocianuro de cobre. En lo que sigue, presentamos una selección de los casos más destacados, con las mutaciones que han dado lugar, que son debidas a las mismas causas que originaron las variaciones tan no-

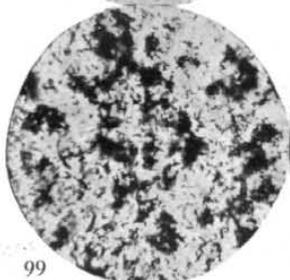
MERCURISULFOCIANURO DE COBRE



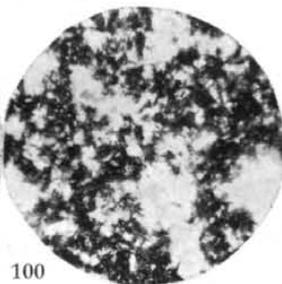
98

Fig. 98. — Obtenido del nitrato de cobre, precipitando con mercurisulfocianuro amónico.

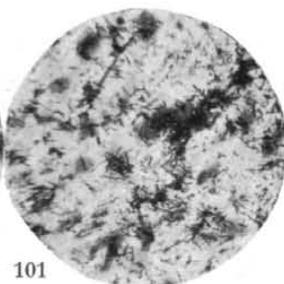
Figs. 99-101. — Obtenido del acetato de cobre, precipitando con mercurisulfocianuro de sodio, potasio y amonio, respectivamente.



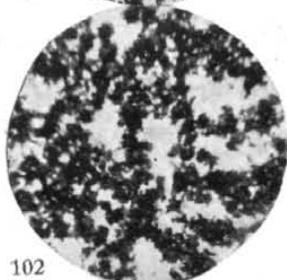
99



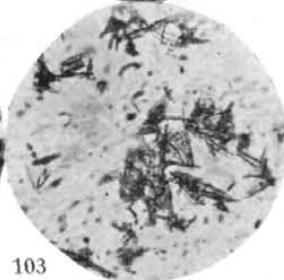
100



101

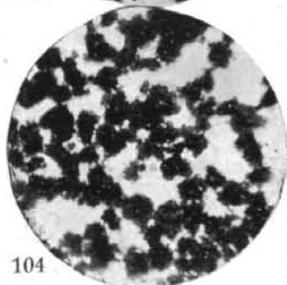


102

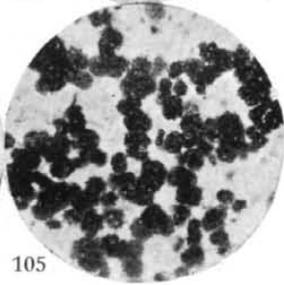


103

Figs. 102-103. — Obtenido del nitrato de cobre, precipitando con mercurisulfocianuro amónico con agitación.



104

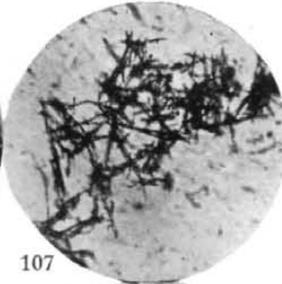
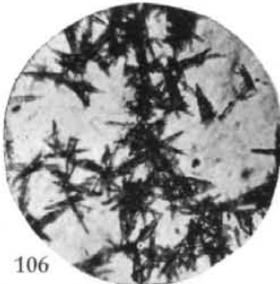


105

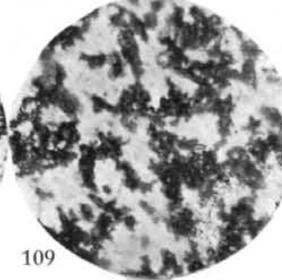
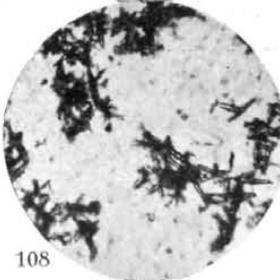
Figs. 104-105. — Obtenido del acetato de cobre, precipitando con mercurisulfocianuro amónico, con agitación.



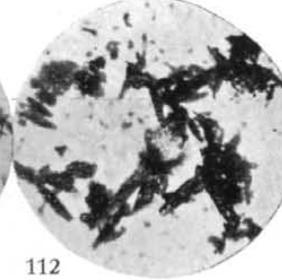
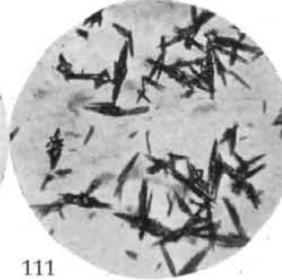
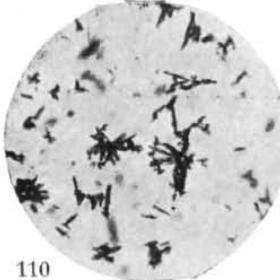
MERCURISULFOCIANURO DE COBRE



Figs. 106-107.— Ob-
tenido del acetato de
cobre, precipitando
con mercurisulfocia-
nuro potásico, con agi-
tación.



Figs. 108-109.— Ob-
tenido del acetato de
cobre, precipitando
con mercurisulfocia-
nuro sódico, con agi-
tación.



Figs. 110-112.—Obtenido precipitando con
agitación violenta y adición del reactivo gota
a gota.

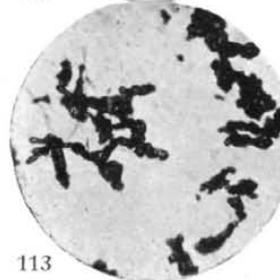
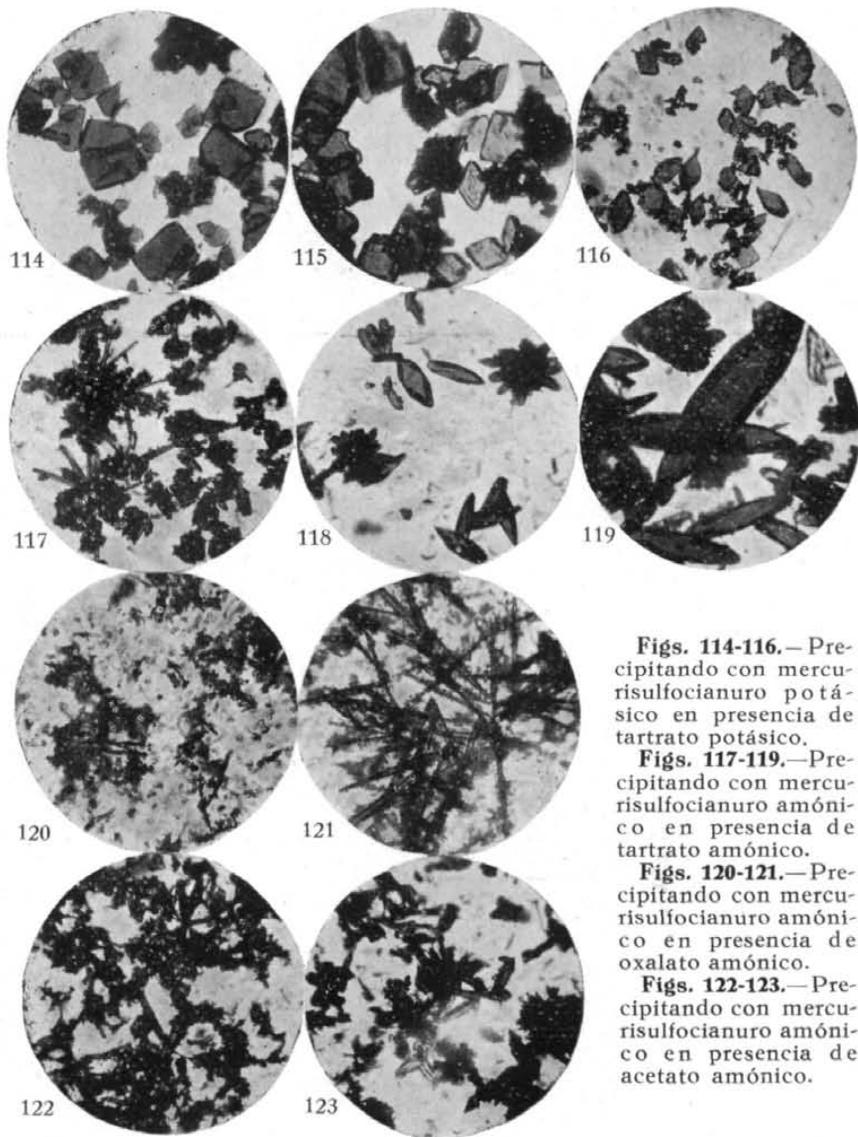


Fig. 113.—Influencia del descenso de la ve-
locidad de precipitación por disminución de
la concentración.



MERCURISULFOCIANURO DE COBRE



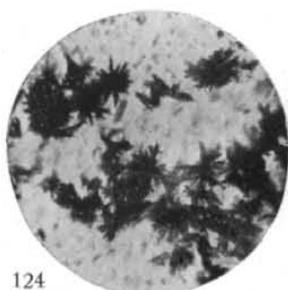
Figs. 114-116.—Precipitando con mercurisulfocianuro potásico en presencia de tartrato potásico.

Figs. 117-119.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico en presencia de tartrato amónico.

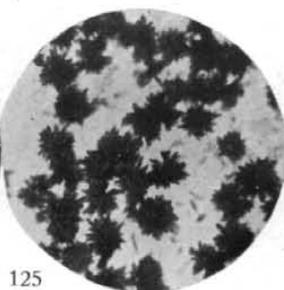
Figs. 120-121.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico en presencia de oxalato amónico.

Figs. 122-123.—Precipitando con mercurisulfocianuro amónico en presencia de acetato amónico.

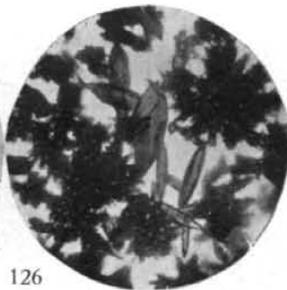
MERCURISULFOCIANURO DE COBRE



124



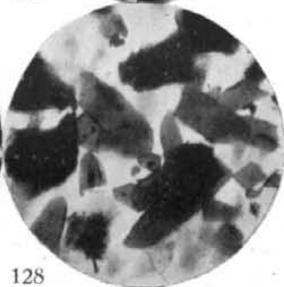
125



126



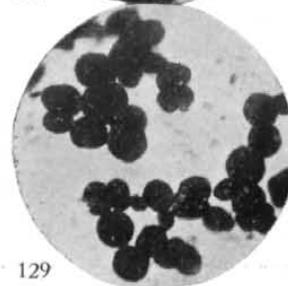
127



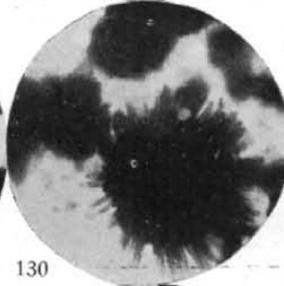
128

Figs. 124-128.—Precipitando con mercurisulfocianuro sódico en presencia de lactato sódico.

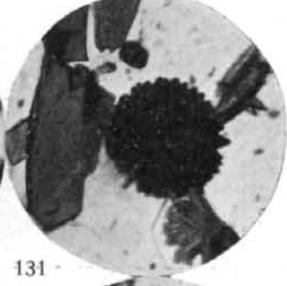
Figs. 129-131.—Precipitando con mercurisulfocianuro sódico en presencia de acetato y lactato sódicos.



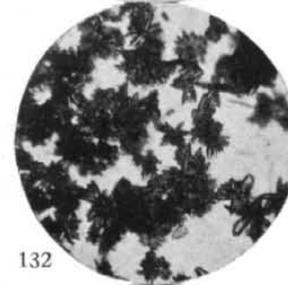
129



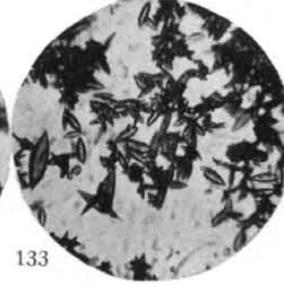
130



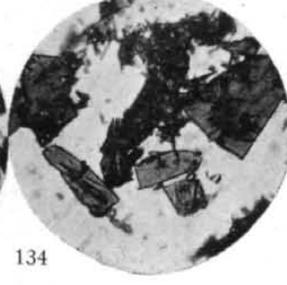
131



132



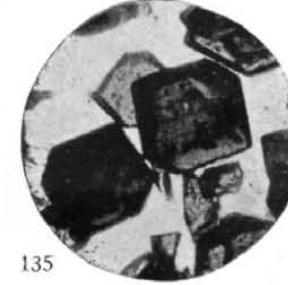
133



134

Figs. 132-134.—Obtenido del acetato de cobre, en presencia de tartrato amónico, precipitando con mercurisulfocianuro amónico.

Fig. 135.—Cristales verdes con reflejos violeta de mercurisulfocianuro de cobre que no contienen cinc.



135



tables observadas en los cristales de mercurisulfocianuro de cinc, las cuales ya se señalaron en el lugar oportuno.

Las tres microfotografías 114, 115 y 116 de la lámina XIII presentan las modificaciones introducidas en los cristales, al precipitar el cobre, en presencia de tartrato potásico, con mercurisulfocianuro potásico. Los cristales se han obtenido añadiendo dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro a cinco centímetros cúbicos de una disolución que contenía 0,8 % de nitrato de cobre y 0,8, 1,4 y 2 %, respectivamente, de tartrato potásico.

Las 117, 118 y 119 presentan la influencia del tartrato amónico y del mercurisulfocianuro amónico; con dos centímetros cúbicos de éste se han precipitado cinco centímetros cúbicos de disolución conteniendo 0,8 % de nitrato de cobre y 0,4, 1 y 2 %, respectivamente, de tartrato amónico.

Aparte del tartrato, que ya de por sí origina una disminución de la concentración iónica del cobre y, por tanto, un descenso de la velocidad de precipitación, con la consiguiente modificación cristalina, la influencia de los iones potasio y amonio presentes ha quedado aquí, de nuevo, puesta de manifiesto. Las distintas formas cristalinas, en presencia de uno y otro ión, son totalmente distintas. La influencia del potasio, análoga a la del sodio, también como en el caso de cinc, nos ha proporcionado cristales en forma de rombos de notable perfección, cada vez de mayor tamaño según la concentración del tartrato presente (la microfotografía 116 está obtenida con un aumento menor que las otras) (*). El amonio, por el contrario, nos hace apartar de estas formas y nos da cristales más alargados, pero también muy bien definidos, mayores, asimismo, cuanto más grande es la concentración de tartrato.

El oxalato amónico, como puede verse en las fotos 120 y 121, nos ha introducido otras modificaciones. Los cristales de la 120 han sido obtenidos precipitando con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico; cuatro centímetros cúbicos de una disolución que contenía 1 % de nitrato de cobre y 1 % de oxalato amónico; y los de la 121, con el mismo volumen del mismo reactivo, sobre cuatro centímetros cúbicos de una disolución de 1 % de sal cúprica y 1,25 % de oxalato.

Las fotos 122 y 123 nos muestran la influencia del acetato amónico a distinta concentración. Se han obtenido con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 %, vertidos sobre seis centímetros cúbicos de disolución que contenía 0,6 % de nitrato de cobre y 1,6 y 5 %, respectivamente, de acetato amónico.

Con el lactato sódico, presente junto a la sal de cobre, hemos obte-

(*) Con 260 aumentos.



nido la gradación de cristales que nos muestra la serie de la 124 a la 126 de la lámina XIV, conseguida con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro sódico, vertidos, cada vez, sobre cuatro centímetros cúbicos de disolución conteniendo, junto al 1 % de nitrato de cobre, 0,5, 0,75, 1,25, 2,5 y 5 %, respectivamente, de lactato sódico.

La influencia mutua de los iones acetato y lactato la hemos puesto también de manifiesto, y se puede comprobar observando las fotos 129, 130 y 131; son reproducción fotográfica de los cristales obtenidos, con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro sódico al 14 %, sobre cuatro centímetros cúbicos de una disolución que contenía 1 % de nitrato cúprico, 5 % de acetato sódico y 0,5, 1,25 y 2,5 % de lactato sódico, respectivamente.

Finalmente, empleando el acetato de cobre, puesto en presencia del tartrato de amonio, como sal extraña, podemos presentar influencias comunes a los dos aniones, en las fotos 132, 133 y 134, obtenidas con dos centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico y cinco centímetros cúbicos de disolución conteniendo 0,8 % de acetato de cobre y 0,4, 1 y 1,6 % de tartrato amónico.

Pero, de entre todos los casos, merece destacarse como de interés extraordinario, por las consecuencias que se van a derivar, relativas a la especie de color violeta de MONTEQUI, y de cuyo estudio nos ocuparemos más adelante, la influencia ejercida por el ácido oxálico y el exceso de sulfocianuro.

Sabido es que cuando a una disolución de una sal cúprica se añaden iones SCN se forma, de momento, una coloración verde esmeralda que se resuelve, con mayor o menor rapidez, en un precipitado negro de sulfocianuro cúprico o en uno blanco de sulfocianuro cuproso, según la mayor o menor concentración de las disoluciones empleadas, de las cuales dependen también la persistencia de la coloración, que, de todos modos, siempre desaparece al cabo de muy poco tiempo.

Pues bien, este hermoso color verde puede fijarse si a la disolución cúprica se añade una sustancia capaz de retardar o impedir la precipitación del sulfocianuro de cobre. Esta sustancia es el ácido oxálico. Si a la disolución de la sal cúprica se añade ácido oxálico, se forma, como se sabe, un precipitado azulado de oxalato de cobre, el cual se disuelve en sulfocianuro potásico, disolución que adquiere un color verde oliva y de la que, con el tiempo, puede llegar, tal vez, a precipitar el sulfocianuro de cobre, negro o blanco, según la dilución.

Si a esta disolución se agregan unas gotas de cloruro mercúrico o de mercurisulfocianuro alcalino, aparece un color verde esmeralda, más claro cuanto más sal mercúrica se ha añadido. De esta disolución se deposita, lentamente, un precipitado cristalino de color verde oscuro, que



visto al microscopio, nos acusa grandes cristales de color *verde por refracción y violeta por reflexión* en forma de prismas rómbicos (figura 135, lámina XIV) y que, como tendremos ocasión de comprobar después, *están constituidos esencialmente por mercurisulfocianuro de cobre, con cierta cantidad de sulfocianuro de cobre.*

Los cristales presentados aquí fueron obtenidos vertiendo una mezcla de 30 centímetros cúbicos de sulfato de cobre al 5 %, 15 centímetros cúbicos de ácido oxálico al 10 % y 50 centímetros cúbicos de sulfocianuro potásico al 20 %, sobre 50 centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico al 40 % y dejando cristalizar durante veinticuatro horas.





ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS DOS ESPECIES PURAS

Para presentar el estudio de la precipitación conjunta de los dos cationes cinc y cobre, procede, primeramente, comparar las cristalizaciones que, por separado, hemos expuesto antes y, además, las circunstancias y fenómenos análogos asociados a ambas.

No hay que esforzarse mucho para observar, claramente, la semejanza de los fenómenos que tienen lugar cuando se precipita el mercurisulfocianuro de cobre, o el mercurisulfocianuro de cinc, haciendo uso de las distintas condiciones y medios de precipitación de que hemos hablado antes de ahora.

El empleo de reactivos diferentes (mercurisulfocianuros de sodio, potasio o amonio), con las modificaciones que traen consigo, y de las distintas sales de uno y otro catión (sales inorgánicas y sales orgánicas de cinc o de cobre), que nos han introducido variaciones en la cristalización de ambos mercurisulfocianuros puros, ya es una muestra palpable de ello. Compárese, si no, las circunstancias presentes en la preparación de los cristales reproducidos en la 1, 2 y 3 y en la 4, 5, 6 y 7, de la lámina I, para el cinc, y en la 98, 99, 100 y 101, de la lámina XI, para el cobre, donde se han empleado mercurisulfocianuros con diferente catión alcalino y sales de cinc y de cobre, respectivamente, con distinto anión.

Asimismo, la introducción del efecto de la dilución y la agitación ha traído análogas consecuencias en ambos compuestos. La modificación gradual de las formas cristalinas a causa de estas circunstancias ha sido



comprobada, del mismo modo, para el cinc y para el cobre (figuras 11, 12 y 14 de la lámina I para el cinc, y fotos 110, 111 y 112 de la lámina XII para el cobre), como vimos ya en el lugar correspondiente.

Resultados idénticos se obtienen al precipitar el cinc o el cobre con mercurisulfocianuro bajo la influencia de una sal extraña, presente en el momento de hacer la precipitación, influencia que también, en ambos casos, está condicionada por la concentración de la sal añadida. Véanse, sino, las experiencias realizadas antes para el cinc y para el cobre, cuando se precipitan con mercurisulfocianuro alcalino en presencia de acetatos, tartratos, oxalatos, lactatos, etc. Puede comprobarse también la idéntica influencia de los iones sodio y potasio sobre el mercurisulfocianuro de cinc, lámina II, y sobre el mercurisulfocianuro de cobre, fotos 114, 115 y 116 de la lámina XIII, y la influencia distinta ejercida por el amonio sobre el cinc, lámina III, y sobre el cobre, fotos 117, 118 y 119 de la XIII. La del lactato sobre el cinc, fotos 48 a 52, lámina V, y sobre el cobre, fotos 124 a 128, lámina XIV; la del acetato sobre el cinc, lámina IV, y sobre el cobre, números 122 y 123 de la lámina XIII; la del acetato y lactato simultáneamente sobre el cinc, lámina V, fotos 53 a 57, y sobre el cobre, lámina XIV, fotos 129 a 131; etc.

Es más, con la combinación de unas y otras influencias, hemos podido encontrar formas de cristalización y agregaciones análogas para el mercurisulfocianuro de cinc y para el mercurisulfocianuro de cobre; agregaciones y cristales similares con éstos y con los compuestos hermanos, mercurisulfocianuro de cobalto y mercurisulfocianuro de cadmio. Con mucha frecuencia se han obtenido, en unos y otros, agrupaciones en forma de haces de prismas análogos a los caracterizados para el cobalto (aunque de distinto color), prismas como los del cadmio; esfenodros, como los vistos en el cinc, en el cobalto y cadmio; puntas como las del cobre; lancetas con salientes angulosos en la parte ancha, *presentados siempre como propios del cobre, se han conseguido también con el cinc, pero incoloras* (compárese la fotografía 81 de la lámina VIII, del cinc, con las láminas del mercurisulfocianuro de cobre de los tratados de Microanálisis y con la, por ejemplo, foto 111, lámina XII, del cobre).

De todo lo indicado, se desprende el *posible isomorfismo* de estos mercurisulfocianuros, que está en palpable contradicción con los resultados de STRAUMANIS, quien, mediante un estudio cristalográfico concienzudo, atribuyó la singonía tetragonal a los cristales de mercurisulfocianuro de cinc, aunque estudiase, tan sólo, los cristales obtenidos bajo una condición determinada.

Por la simple observación microscópica no podríamos llegar a conclusión tan atrevida sin las bases analíticas que, como podrá verse más adelante, refutan los resultados del indicado trabajo.



Entre las características comunes a estos cristales se encuentra, además, el carácter fuertemente adsorbente de estas especies, lo que ya hicimos notar en los estudios particulares de cada una.

Una prueba palpable de ello es el efecto de las sustancias extrañas presentes, que, como hemos tenido ocasión de ver en cada caso, introducen cambios extraordinarios en la cristalización, no sólo por la disminución de la velocidad de precipitación, como consecuencia del descenso de la concentración iónica del metal o del aumento de la solubilidad de la especie, sino también por haber sido más o menos adsorbidas estas sustancias por el mercurisulfocianuro metálico que ha precipitado.

En efecto, el precipitado de mercurisulfocianuro de cinc, que nos ha dado una cristalización tan notable como la que indicó la fotografía 81 (en forma de lancetas como las del cobre), lo hemos sometido a un análisis cuantitativo. Esta vez hemos preparado la especie, empleando sulfato de cinc en lugar de nitrato, en las mismas condiciones de concentración que se utilizaron entonces (página 34), con volúmenes suficientes para obtener un precipitado del que se pudieran tomar varias muestras para el análisis. Los cristales eran idénticos a los obtenidos antes (lancetas con salientes angulosos en la parte ancha). Después de escurridos y lavados repetidas veces con agua y alcohol, fueron desecados, en desecador de sulfúrico, hasta peso constante. Se tomaron seis muestras para determinar, en tres de ellas, el SCN; en otras tres, el mercurio y el cinc. La determinación de sulfocianuro se hizo oxidando con agua de bromo en exceso y precipitando a ebullición, después de acidular con clorhídrico, el sulfato bórico. El mercurio y el cinc se separaron, disolviendo primero en nítrico de 1,2 con ayuda de calor suave, eliminando, con ácido sulfúrico, el nítrico y precipitando con sulfhídrico. El mercurio se pesó como sulfuro mercúrico, operando según las normas clásicas, y el cinc, que quedaba en el líquido filtrado después de separar el mercurio, se determinó electrolíticamente, una vez eliminado totalmente el nítrico, las sales amónicas que pudieran haber (procedentes del reactivo mercurisulfocianuro amónico) y alcalinizar debidamente.

Los resultados obtenidos, expresados en valores medios de números prácticamente coincidentes, están resumidos en la tabla V.



T A B L A V

ANÁLISIS DEL MERCURISULFOCIANURO DE CINCO (Cristales de la foto 81)

	<i>Valores experimentales</i>	<i>Relación átomos / Peso % / atómico</i>	<i>Número de átomos</i>
SCN.	44,72 %	0,770	4
Hg.	38,50 %	0,193	1
Zn.	12,38 %	0,188	1
SUMA.	95,60 %		

Que, como vemos, corresponden, dentro de los límites permitidos, a la fórmula $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Zn}$, pero no precisamente para la especie pura, porque falta un 4,40 % no expresado en estos números y que necesariamente ha de pertenecer a algo extraño retenido por el mercurisulfocianuro de cinc.

En efecto, para convencernos de ello, hemos procedido a disolver a ebullición la especie obtenida, tratando así de arrancar los iones adsorbidos, y, en el líquido filtrado, después de enfriar, hemos podido encontrar iones SO_4 (de la sal de cinc empleada en la preparación de la especie) y, sobre todo, iones acetato e iones potasio.

Otro hecho importante que prueba el fuerte poder adsorbente del mercurisulfocianuro de cinc es la facilidad de retención de los sulfocianuros de molibdeno y de bismuto, pues, según investigaciones realizadas en este mismo laboratorio, de las que se ocupan otros colaboradores, la especie análoga $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{CdBi}$, de ORMONT (21), por ejemplo, no es más que un complejo de adsorción a quien puede caber la fórmula $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Cd}.n(\text{SCN})_3\text{Bi}$.

Muchas otras experiencias confirman también el carácter adsorbente de esta especie. Si, por ejemplo, precipitamos el mercurisulfocianuro de cinc en presencia de colorantes, como la fluorescencia, etc., añadiendo el mercurisulfocianuro alcalino, gradualmente, sobre la sal de cinc, que está mezclada con el colorante, las primeras porciones que precipitan están más coloreadas, de tal forma, que las últimas partes del precipitado apenas retienen color, en tanto que el líquido residual queda incoloro. Ello se ha comprobado centrifugado repetidamente y observando el precipitado obtenido de este modo.

Este poder adsorbente es la causa, y no otra, por la que la especie pura se colorea fuertemente con los colorantes, sobre todo aquellos que

son más fácilmente adsorbibles, los verdes, como hemos tenido ocasión de comprobar y exponer en la página 34. Lo cual es un hecho análogo a la adsorción de colorantes por los nitratos de bario y de plomo, estudiada por V. G. CHLOPIN y M. A. TOLSTAFKA (33), y por el nitrato, bromato y clorato sódicos, comprobado por W. K. FRANCE y K. W. WOLFE (34).

Los procesos de adsorción por intercambio se hacen bien patentes con las experiencias, descritas antes, referidas a la precipitación del mercurisulfocianuro de cinc en presencia de sales metálicas, y, también, cuando se puso la sal de cinc, precipitada previamente, en suspensión con disoluciones salinas de metales como cobalto, níquel, manganeso, hierro, cobre, etc., en donde, aparte de la coloración de la sal de cinc por el metal extraño introducido en la red, hemos tenido ocasión de comprobar, en el precipitado, la presencia del metal y reconocer el cinc en el líquido residual.

Este proceso, sin embargo, no se limita al proceso dinámico inicial, sino que puede llegar hasta la formación de cristales mixtos como caso límite de adsorción por intercambio.

Las experiencias con el mercurisulfocianuro de cobre son análogas, aunque no tan manifiestas por el color de la especie; sin embargo, los cristales de mercurisulfocianuro de cobre no corresponden siempre a la misma tonalidad de color, porque ello depende del medio y las condiciones en que se hace la precipitación.

Hemos observado que el color verde del mercurisulfocianuro de cobre es más oscuro cuando se emplea el acetato de cobre, o cuando se hace la precipitación en presencia del ión acetato, que cuando se usa otra sal mineral de cobre o se precipita con ácido mercurisulfocianhídrico, el color es más amarillento que si se hace la precipitación con los mercurisulfocianuros usuales.

Una confirmación, sin embargo, del carácter adsorbente del mercurisulfocianuro de cobre nos la ha dado el análisis de los cristales verdes con reflejos violeta obtenidos en presencia de ácido oxálico y exceso de sulfocianuro potásico, en las mismas condiciones que obtuvimos los representados en la fotografía 135 (lámina XIV, página 58).

Como siempre, hemos determinado el SCN oxidando con bromo y pasando sulfato bórico; el mercurio y cobre, separando los sulfuros precipitados con nítrico diluido, y determinando el mercurio como sulfato de mercurio y el cobre electrolíticamente. Los valores obtenidos hasta números constantes están resumidos en la tabla VI, donde están calculadas también las relaciones atómicas deducidas de los datos experimentales.



TABLA VI

ANALISIS DEL MERCURISULFOCIANURO DE COBRE
(Cristales de la foto 135)

	Valores experimentales	Valores referidos al Hg para $Hg(SCN)_2Cu$		Valores sobrantes	
	%	%	Atomos	%	Atomos
Hg.	39,76	39,76	0,2	—	—
SCN.	46,89	46,02	0,8	0,87	0,015
Cu.	13,32	12,06	0,2	0,72	0,010

Según estos datos, a los cristales obtenidos en presencia de ácido oxálico y exceso de sulfocianuro (de color verde con reflejos violeta), le correspondería una fórmula $40Hg(SCN)_2Cu(SCN)_2Cu_2$, para este caso concreto, o sea, una especie *mercurisulfocianuro de cobre que ha retenido sulfocianuro cuproso-cúprico*, en la proporción de una molécula de éste por cuarenta moléculas de mercurisulfocianuro. Podemos adelantar que, como después comprobaremos, el reflejo violáceo adquirido por los cristales analizados es debido al sulfocianuro de cobre retenido por adsorción.

ESTUDIO DE LA ESPECIE VIOLETA MERCURISULFOCIANURO DE CINCO-MERCURI- SULFOCIANURO DE COBRE

LIMITE DE MISCIBILIDAD

Lo que antecede, y principalmente la observación de los cristales, análogos, respecto a la forma cristalina, al menos aparentemente, permite, a priori, suponer que puede existir miscibilidad, sea o no limitada.

Respecto a este asunto, la bibliografía existente hasta ahora es bastante pobre.

Del trabajo de MONTEQUI (2), aunque él no lo considere así, ya que sus ideas consistían en tratar de confirmar que la especie violeta, por él concentrada, era un compuesto definido, se puede deducir un límite de miscibilidad entre el cinc y el cobre.

En los ensayos iniciales, que realiza para precisar las condiciones de la reacción que propone, encuentra ya la mezcla de cristales verdes y violeta, cuando por un centímetro cúbico de disolución cúncica emplea 0,8 centímetros cúbicos de disolución cúprica; si por un centímetro cúbico de disolución cúncica añade 0,75 centímetros de disolución cúprica, encuentra solamente agrupaciones de cristales violeta intenso de extraordinaria perfección (página 58 de su trabajo).

Las disoluciones que MONTEQUI emplea para sus ensayos son SO_2Zn .



$7\text{H}_2\text{O}$ al 1 %, que corresponde a 0,226 gramos de cinc en 100 centímetros cúbicos, y $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 1 %, que corresponde a 0,253 gramos de cobre en 100 centímetros cúbicos.

En la proporción indicada de un centímetro cúbico de disolución cincica por 0,75 centímetros cúbicos de la cúprica, el cinc y el cobre existen en la relación de 0,00226 gramos de cinc por 0,00189 gramos de cobre, a la que corresponde una relación de cobre referido a la suma cinc-cobre del 45,5 % en cobre.

Emplea para esta precipitación un centímetro cúbico de reactivo mercurisulfocianuro amónico de concentración, aproximadamente, 4,6 %, y diluye con agua hasta 15 centímetros cúbicos, de modo que, en el momento de la precipitación, las concentraciones de cinc, cobre y mercurisulfocianuro son, respectivamente, 0,015, 0,012 y 0,3 %. Trabaja en frío.

Por otra parte, MONTEQUI, para obtener la especie que luego ha de someter al análisis, opera vertiendo, en caliente, sobre 300 centímetros cúbicos de una disolución de mercurisulfocianuro amónico de 13,8 %, 100 centímetros cúbicos de disolución que contiene sulfato de cinc y sulfato de cobre en relación estequiométrica de cobre y cinc (2,87 gramos de sulfato de cinc y 2,5 gramos de sulfato de cobre, que corresponden, precisamente, a 0,65 gramos de cinc y 0,63 gramos de cobre, o sea 0,01 átomos gramo de cada uno). Las condiciones de concentración total, en el medio de precipitación (volumen total: 400 c. c.), son, respectivamente, de cinc, cobre y mercurisulfocianuro, de 0,162, 0,157 y 3,45 %.

Obtiene, así, un polvo cristalino negro, formado exclusivamente por cristales violeta, para el que encuentra, analíticamente, un tanto por ciento de cobre y de cinc, de 6,2 y 6,5 %, respectivamente, lo cual permite deducir una relación de cobre, referida a la suma cobre-cinc, de 48,8 %.

Es más, a esta especie, MONTEQUI, según deduce del análisis, le asigna una fórmula definida, en la que el cinc y el cobre entran en proporción equimolecular, lo cual equivale a decir que, en ella, la relación de cobre, referida a la suma total de cinc y cobre, corresponde a un 49,3 %.

STRAUMANIS (12), por otro lado, nos habla, sí, de límite de miscibilidad, que encuentra entre un 35 a un 38,5 % de cobre, frente a cinc-cobre; a partir de este límite, con contenido mayor de cobre, obtiene mezclas de cristales verdes y violeta. Para llegar a esta conclusión, emplea disoluciones que contienen sales de cinc y de cobre en concentraciones decrecientes de la primera y crecientes de la segunda.

En la serie de sus experiencias, le comienzan a aparecer cristales verdes junto a los violetas cuando la concentración en cobre, referida a la suma cinc-cobre, es de 40 %; cuando es del 30 % no obtiene más que cristales violeta.

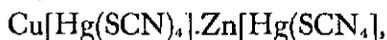
Para sus precipitaciones emplea, cada vez, dos litros de disolución



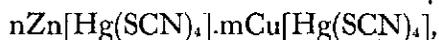
en la que hay las cantidades correspondientes de cinc y de cobre, precipitando con 1,5 veces la cantidad necesaria de mercurisulfocianuro amónico del 10 %.

Según se deduce de sus datos, en el límite que fija, como más probable, 35 a 38,5 %, corresponde una cantidad de cinc y una cantidad de cobre de 0,3100 y 0,1900 gramos, respectivamente, en dos litros de agua. Para precipitar ambas cantidades de cinc y de cobre, emplea unos 5,4645 gramos de mercurisulfocianuro amónico, correspondiente a 55 centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro al 10 % (cantidad calculada para 1,5 veces la necesaria para precipitar todo el cinc y el cobre). Según esto, en el momento de la precipitación (volumen total: 2.055 centímetros cúbicos) se encuentran en el cinc el cobre y el mercurisulfocianuro en las concentraciones de 0,015, 0,092 y 0,265 %, respectivamente.

Que nosotros sepamos, ya nadie más se ha ocupado del asunto. Tan sólo I. M. KORENMANN (10) cita el caso y establece para el compuesto violeta, no la fórmula de MONTEQUI



sino esta otra:



en la que n y m son variables.

Lo que verdaderamente resulta sorprendente es que los resultados de MONTEQUI y STRAUMANIS, en orden a la miscibilidad, sean tan discrepantes, y que STRAUMANIS, aun refiriéndose al trabajo de MONTEQUI, hiciera caso omiso del valor más alto de miscibilidad que de MONTEQUI se puede deducir.

Sin embargo, habida cuenta de las circunstancias que ambos emplean, podemos afirmar que los dos investigadores tienen razón, aunque el límite de miscibilidad, fijado por el uno y deducido del otro, no sea, en realidad, el verdadero.

En efecto, un análisis lógico comparado de ambos resultados nos permite deducir la causa de la discrepancia. MONTEQUI y STRAUMANIS emplean, aproximadamente, el mismo exceso de reactivo y operan en caliente, pero la concentración del reactivo que usa MONTEQUI es unas trece veces mayor que la empleada por STRAUMANIS, aparte de que este último opera vertiendo el reactivo sobre la mezcla cinc-cobre y MONTEQUI en la preparación de la especie, que es cuando mayor límite de miscibilidad alcanza, lo hace a la inversa: vertiendo sobre el reactivo la mezcla cinc-cobre.



Esta sencilla comparación nos llevó a pensar en la posibilidad de aumentar los límites, no ya de STRAUMANIS, que resultan inferiores a los de MONTEQUI, sino los propios de MONTEQUI.

Con este objeto, pensamos que una concentración más alta de reactivo favorecería la formación del color violeta y que este aumento de concentración vendría, además, incrementado, con el consiguiente beneficio de la reacción, operando en condiciones análogas a las usadas por MONTEQUI para la preparación de la especie, o sea, operando a la inversa (vertiendo el problema sobre el reactivo) y en caliente.

En efecto, se han hecho dos series de experiencias, usando de mercurisulfocianuro amónico del 40 %. En la una se han hecho las precipitaciones del modo usual: reactivo vertido sobre el problema, en frío (a la directa); en la otra, se ha precipitado en caliente, añadiendo el problema sobre el reactivo (a la inversa). En todos los casos se ha empleado el mismo volumen de disolución de sulfato de cobre (1 c. c. de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 1 %) y se ha ido disminuyendo, gradualmente, el volumen de disolución de sal de cinc ($\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al 1 %), completándose el volumen total hasta dos centímetros cúbicos, de modo que, en todos los casos, quedaban las disoluciones con una concentración en cobre de 0,126 gramos de cobre en 100 centímetros cúbicos, y disminuía la concentración de cinc.

Los resultados experimentales se encuentran resumidos en la tabla VII, en la que puede verse la diferencia, tan notable, encontrada al hacer la precipitación en frío y a la directa y en caliente y a la inversa.

En el primer caso, aunque las cuatro primeras muestras son violeta, observados macroscópicamente los precipitados (cosa ya diferente al empleo de un reactivo menos concentrado para la misma relación de cobre referido a cobre-cinc), al microscopio, se ven cristales violeta y verdes con predominio de los primeros; comienzan a predominar los verdes a partir de la experiencia número 6 (73,6 % en Cu). En el segundo caso, las tres primeras experiencias nos han dado un precipitado violeta y del mismo color son todos los cristales hasta un 61,1 % de cobre, a partir de cuyo valor comienzan a verse los verdes, que, progresivamente, aumentan de número conforme disminuye la cantidad de cinc.

Más intensamente hemos favorecido aún la reacción, empleando mercurisulfocianuro amónico del 70 %, con diluciones mayores en cinc, como puede verse en la tabla VIII. En este caso, aún a 78,7 % en cobre, se ha obtenido el precipitado violeta intenso y los cristales del mismo color, desde esta concentración (que es cuando comienzan, en este caso, a aparecer cristales verdes) hasta el 91,9 % han predominado los violeta sobre los verdes.

Un límite de concentración mayor en el reactivo ya no es, práctica-

TABLA VII

PRECIPITACION DE LA ESPECIE VIOLETA CON MERCURISULFOCIANURO DEL 40 %

Volumen total: 2 c. c.—Concentración cobre: 0,126 gr. Cu en 100 c. c.—

Reactivo: Mercurisulfocianuro amónico al 40 % (2 c. c.).

P R E C I P I T A C I O N

N.º	c. c. SO ₄ Zn 1%	gr.Zn en 100 c. c.	% Cu en (Cu + Zn)	D I R E C T A Y F R I O		I N V E R S A Y C A L I E N T E	
				Precipitado	Al microscopio cristales	Precipitado	Al microscopio cristales
1	1	0,114	52,5	violeta pardo	violetas y verdes	violeta	violeta
2	0,8	0,091	55,1	»	»	»	»
3	0,7	0,080	58,0	»	»	»	»
4	0,6	0,068	61,1	violeta verdoso	»	violeta pardo	violeta, muy pocos verdes
5	0,5	0,057	64,9	»	»	»	violeta, pocos verdes
6	0,4	0,045	68,8	verde	verdes y violetas	»	violeta y verdes
7	0,3	0,034	73,6	»	»	violeta verdoso	»
8	0,2	0,022	78,7	»	»	»	»



TABLA VIII

PRECIPITACION DE LA ESPECIE VIOLETA CON MERCURISULFOCIANURO AL 70 %

Volumen total: 2 c. c.—Concentración cobre: 0,126 gr. Cu en 100 c. c.

Reactivo :2 c. c. mercurisulfocianuro amónico 70 %

N.º	PRECIPITACIÓN INVERSA Y CALIENTE				
	c. c. SO_4Zn 0,5 %	gr.Zn en 100 c. c.	% Cu en (Cu + Zn)	Precipitado	Cristales al microscopio
1	0,6	0,034	78,7	violeta	violeta
2	0,5	0,028	81,8	violeta	violeta y pocos verdes
3	0,4	0,022	85,1	violeta verdoso	violeta y verdes
4	0,2	0,011	91,9	verde	verdes y violeta



mente, recomendable. Sin embargo, se puede conseguir aumentar, al menos, la relación de concentración del reactivo frente a las concentraciones de cinc y cobre, si se logra disminuir la concentración iónica de éstos, o más bien del cobre, cuya facilidad de formar complejos con las sales orgánicas es mayor. Con la ayuda de éstas, pues, se ha conseguido precipitados totalmente violetas empleando mezclas cobre-cinc con una proporción en cinc de hasta un 5 %, frente a la suma cobre-cinc.

El problema se ha preparado con un centímetro cúbico de sulfato de cinc al 10 % y 20 centímetros cúbicos de sulfato de cobre al 10 %, diluyendo con agua hasta 50 centímetros cúbicos. Un centímetro cúbico de esta disolución se ha vertido sobre una mezcla de cinco centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 40 % y tres centímetros cúbicos de acetato amónico del 10 % en frío; al cabo de algún tiempo nos ha aparecido un precipitado violeta que nos presentó al microscopio cristales del mismo color, como pueden verse en la fotografía número 136 de la lámina XV.

Del mismo modo, y usando la misma disolución de cobre-cinc, se han vertido dos centímetros cúbicos de ella sobre cinco centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 40 % con dos centímetros cúbicos de ácido oxálico al 10 %, encontrándose ambas disoluciones próximas a la ebullición; el precipitado ha resultado, igualmente, de color violeta en su totalidad y estaba formado por los prismas, del mismo color, que aparecen en la foto 137.

Otras muchas experiencias se han realizado, con resultados positivos, empleando otras sales orgánicas y concentraciones mayores de cinc, pero nos limitamos a citar estos dos casos límites como los más interesantes.

CRISTALES VERDES DE MERCURISULFOCIANURO DE CINCO-

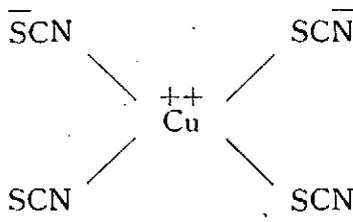
MERCURISULFOCIANURO DE COBRE

Una vez obtenidos cristales violeta con una proporción en cinc mayor que la fijada por STRAUMANIS y expuesta por MONTEQUI, hemos de hacer notar que, además, creemos que ambos autores incurren en un error común al mezclar dos cuestiones absolutamente distintas y, hasta la fecha, no ha habido tampoco ningún otro investigador que haya inten-



tado explicar los dos hechos simultáneos que se producen en la precipitación conjunta de los cationes cinc y cobre con los mercurisulfocianuros alcalinos. Porque el verdadero color de los cristales mixtos puros de mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre, no habiendo un fenómeno de combinación química, no debería ser el violeta, sino el verde, según la concentración de mercurisulfocianuro de cinc y de mercurisulfocianuro de cobre en el cristal, ya que el mercurisulfocianuro de cinc es blanco.

Queremos dejar bien sentado que los cristales violeta eran para MONTEQUI un mercurisulfocianuro doble de cobre y cinc, y que la formación de los mismos y la aparición de dicho color, que él deseó en un principio explicar basándose en la molécula de agua que habían admitido BEHERENS, CLEVE y NORDSTON, y que, según sus resultados, tuvo que desechar, quedó explicada suponiendo a la sal de cinc capaz de formar cristales mixtos con un supuesto mercurisulfocianuro cúprico negro, no directamente aislable, al que se debe la intensa coloración violácea del precipitado y a quien correspondería un grupo cromóforo



análogo al del sulfocianuro cúprico sólido.

Más lógica resultaría esta explicación que admitir la simple formación de cristales mixtos, ya que, en este caso, no habría posibilidad de explicar la aparición del color violeta.

Ambos autores (sobre todo STRAUMANIS) incurrieron en un error al pensar que los cristales verdes, que se obtienen, mezclados con los violeta, al precipitar con exceso de mercurisulfocianuro alcalino, las mezclas de cobre y cinc, con predominio del primero, eran cristales de mercurisulfocianuro de cobre puro. Ello no es extraño, pues el color corresponde al del mercurisulfocianuro de cobre y la forma cristalina es, del mismo modo, análoga a la que se obtiene en ocasiones, precipitando el mercurisulfocianuro de cobre sin cinc alguno.

Sin embargo, aun reconociendo que estos hechos son incontrovertibles, solamente lo son en apariencia. En efecto, respecto al color, si no existieran cristales violeta de mercurisulfocianuro de cobre-mercurisul-

focianuro de cinc, a nadie hubiese extrañado que fuera verde un cristal mixto de mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cinc; y, respecto a la forma cristalina, como muy bien dice STRAUMANIS, cuando la relación de cobre, respecto a la suma cinc-cobre, no excede de un 5 %, los cristales, violeta, obtenidos, son análogos a los bifenoides tetragonales, incoloros, que da el mercurisulfocianuro de cinc, cuando puro, y, además, en nuestro trabajo hemos podido presentar una formación de cristales blancos de mercurisulfocianuro de cinc análoga a los cristales verdes de mercurisulfocianuro de cobre, que ningún investigador, hasta ahora, ha podido presentar.

Ni STRAUMANIS ni MONTEQUI pudieron analizar los cristales verdes, que se obtienen conjuntamente con los violeta, por la imposibilidad práctica de separar unos de otros.

Solamente STRAUMANIS intentó comprobar la presencia o ausencia del cinc en los cristales verdes, que son los únicos que se obtienen cuando la proporción de cinc existente, frente a la suma cinc-cobre, es de 5 %; pero en su trabajo dice que verifica la separación del cobre y mercurio por los métodos *ordinarios*. No nos parece extraño que STRAUMANIS no encontrara el cinc si operó de esta manera.

Sabido es que, cuando se intentan separar, por precipitación, dos iones, cabe la posibilidad de que uno de ellos (precisamente el que no precipita) sea arrastrado por adsorción por el precipitado, siendo más intensamente adsorbidos por el retículo iónico, los iones, que pueden llegar a formar compuestos insolubles con uno de los iones del precipitado (35). Como caso típico de esta precipitación conjunta, se ha citado la precipitación del sulfuro de cobre, que está impurificado por sulfuro de cinc, si la precipitación se ha hecho en presencia de este metal (36), que es el procedimiento que normalmente se sigue para la separación de ambos cationes y que no sirve cuando es muy pequeña la cantidad de cinc existente frente a la de cobre. No es raro, pues, que a STRAUMANIS le desapareciese el cinc en su investigación, dada la pequeña cantidad en que podía encontrarse.

Sin embargo, nosotros hemos conseguido comprobar la presencia del cinc en estos cristales verdes, al parecer constituídos sólo por mercurisulfocianuro de cobre, por la reacción que luego hablaremos.

Como confirmación de la existencia de verdaderos cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cinc de color verde, podemos mostrar el estudio detenido de la precipitación fraccionada de las mezclas de cobre y de cinc con mercurisulfocianuro amónico.

Mas antes señalaremos un hecho que todos habrán tenido ocasión de observar, aunque nos parezca extraño que nadie haya mencionado.

Si a una disolución que contenga sales de cobre y de cinc, en la

relación de cobre-cinc que dé precipitado violeta, en las condiciones ordinarias, se adiciona, rápidamente y agitando, un exceso de mercurisulfocianuro alcalino, aparece con rapidez el precipitado violeta, no sin antes haberse formado una fugaz coloración verde.

Si el reactivo mercurisulfocianuro se añade poco a poco, la duración de este color verde es mayor, pero sigue desapareciendo si no se deja de añadir reactivo y se acompaña a la adición, la agitación.

Pero si esta adición es tan lenta y realizada de tal modo que dé lugar al suficiente envejecimiento de los cristales que forman el precipitado verde, entonces este color es persistente y ya no se consigue, aunque se siga añadiendo reactivo, un precipitado violeta, sino, a lo sumo, de color más o menos chocolate, formado por la mezcla de cristales verdes y violeta.

Hay que hacer notar que la estabilidad aparente de este precipitado verde es tanto menor cuanto más concentrado es el reactivo, cuanto más diluidas sean las disoluciones de cinc y de cobre que se han mezclado y cuanto menor sea la cantidad de cobre existente frente a la de cinc. Se consigue anular casi totalmente la aparición inicial del precipitado verde, empleando disoluciones muy concentradas de reactivo mercurisulfocianuro o realizando la precipitación vertiendo sobre el reactivo mercurisulfocianuro la disolución que contiene el cinc y el cobre, sea cual fuere la concentración de reactivo y problema, siempre que se emplee exceso del primero.

Para estudiar detenidamente esta precipitación, y a la vista de este hecho comprobado, nos pareció interesante precipitar el cinc y el cobre mezclados, de una manera más cuidadosa, por sí, fraccionadamente, había posibilidad de separación de especies distintas.

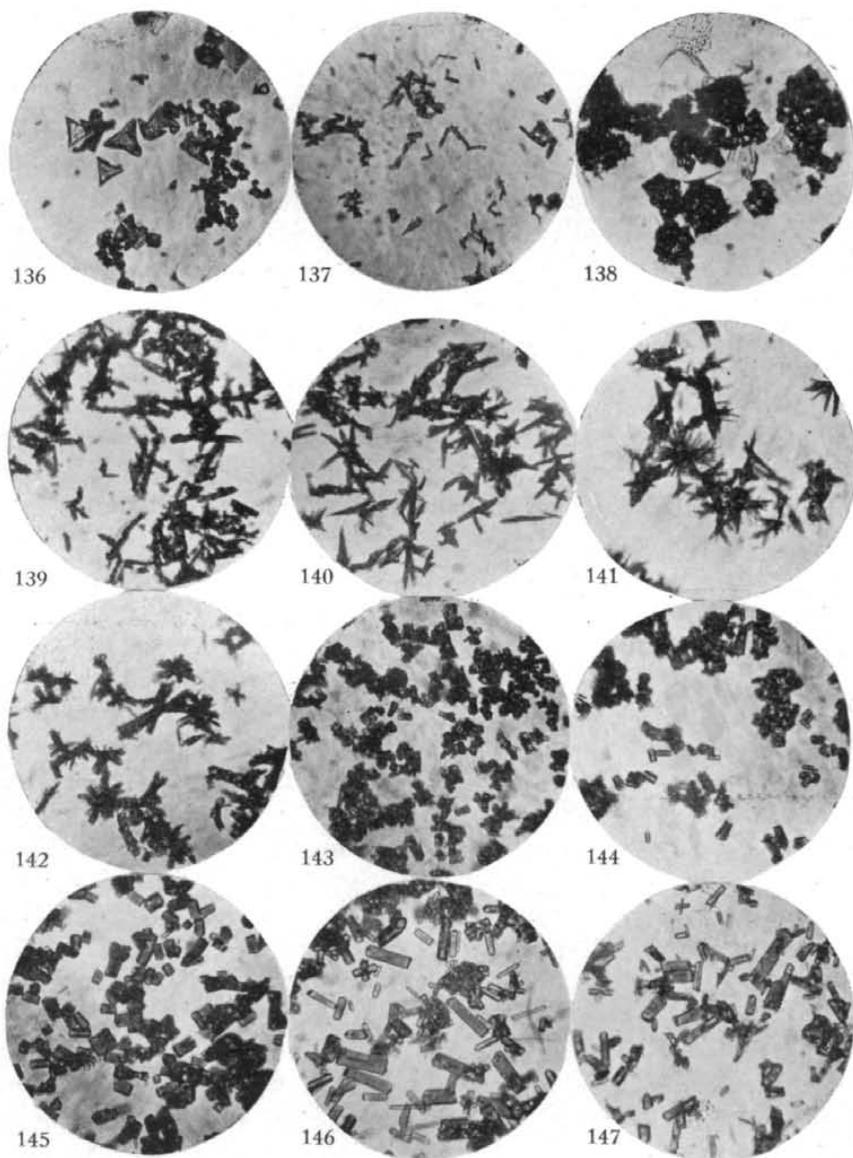
Realizamos la precipitación de la siguiente manera:

Sobre 180 centímetros cúbicos de una disolución, contenida en un vaso alto y agitada enérgicamente (agitador a 2.000 revoluciones por minuto), que contenía cinc y cobre (sulfatos) en la proporción de 0,123 gramos de cinc por 0,102 gramos de cobre en 100 centímetros cúbicos, añadimos, gota a gota (una gota por segundo), y dentro del cono de agitación, mercurisulfocianuro amónico del 5 %. Cada fracción del precipitado, formada después de añadir 100 gotas del reactivo, se separó por centrifugación y se continuó precipitando el líquido residual, de la misma manera, hasta desaparición total de los iones cinc y cobre del medio a precipitar. En todos los casos, la aparición de precipitado no se notó hasta después de añadir 40 a 50 gotas de reactivo.

Se fotografiaron los cristales obtenidos, que están reproducidos en la lámina XV. Los precipitados cristalinos obtenidos en las dos primeras fracciones eran verdes; observados cuidadosamente al microscopio, no



MERCURISULFOCIANURO DE CINC-COBRE



Figs. 136-137.—Aumento del límite de miscibilidad de la especie mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre, en presencia de acetato amónico y ácido oxálico respectivamente.

Fig. 138.—Transformación en violeta de los cristales verdes de la fracción correspondiente a la fig. 140.

Figs. 139-147.—Precipitación fraccionada con agitación violenta y adición del reactivo gota a gota.

vimos ningún cristal violeta y las formas cristalinas de las fotos 139 y 140 eran muy semejantes a las del compuesto cúprico puro. Después de las terceras y cuartas 100 gotas, el precipitado era ya violeta, aunque aun macroscópicamente se notaba la existencia de cristales verdes; al microscopio, fotos 141 y 142, la mezcla de cristales verdes y violeta era manifiesta, aunque predominando los últimos sobre los primeros. En la quinta, sexta y séptima fracciones, el precipitado es violeta, cada vez más oscuro; los cristales son de este color y están constituidos por prismas cada vez de mayor tamaño y gradualmente perfectos, fotos 143, 144 y 145. Las dos últimas fracciones están formadas por prismas muy perfectos, de color violeta, 146 y 147, análogos a los obtenidos, con frecuencia, con el cinc solo (véase fotografía 10 de la lámina I), y los precipitados son de color violeta, pero más claros que los anteriores y más el segundo que el primero.

Pues bien, los cristales violeta formados a partir de la tercera fracción están claramente constituidos por mercurisulfocianuro de cinc y mercurisulfocianuro de cobre, y los cristales verdes de las dos primeras muestras han sido fácilmente transformados en cristales violeta, sometiéndolos al siguiente experimento:

Se ha disuelto el precipitado verde a ebullición y se ha vertido la disolución hirviente sobre una mezcla, también hirviente, de cinco centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 40 % y un centímetro cúbico de ácido oxálico al 10 %. Después de dejar enfriar, se nos ha formado un precipitado de color violeta, cuya observación microscópica nos ha proporcionado cristales violeta por refracción y por reflexión, los cuales han sido reproducidos en la foto 138 en la lámina XV (*), y están indudablemente formados por mercurisulfocianuro de cinc y mercurisulfocianuro de cobre.

El mismo ensayo, de cuyo estudio y aplicación tendremos ocasión de ocuparnos en esta memoria, nos ha servido para poder comprobar también la presencia del cinc en el precipitado verde, al parecer formado sólo por mercurisulfocianuro de cobre, obtenido, en las condiciones de STRAUMANIS, cuando se precipita el cobre en presencia de cinc en la proporción de 5 % de cinc y en el cual él no pudo comprobar la existencia de este metal.

Queda así perfectamente probado que los cristales verdes, precipitados cuando la proporción de cinc, respecto a cinc-cobre, es muy baja, y los obtenidos en las primeras fracciones de la precipitación de las mezclas de cinc y cobre, son sensiblemente análogos a los que nos proporciona el mercurisulfocianuro de cobre y mercurisulfocianuro de cinc, con

(*) Obtenida con 260 aumentos.



tal predominio del primero, que no es posible separar el cobre del cinc por los métodos de separación ordinarios.

En consecuencia, la formación de cristales mixtos de cobre y cinc es completamente independiente de la formación de cristales exclusivamente violeta, pues los cristales verdes, que acompañan a los violeta, contienen mercurisulfocianuro de cinc y mercurisulfocianuro de cobre, igual que los violeta. De ninguna manera se opone a esta afirmación la forma, aparentemente análoga a los cristales de mercurisulfocianuro de cobre puro, de estos cristales verdes obtenidos con poco cinc; al contrario, esto puede ser un apoyo de ella por cuanto que las formas de los cristales que se obtienen cuando la cantidad de cobre es muy pequeña frente a la de cinc, y que indudablemente contienen mercurisulfocianuro de cobre, son análogos a los de mercurisulfocianuro de cinc puro, cosa que ya afirmó STRAUMANIS y que nosotros hemos tenido ocasión de confirmar (compárese foto 147 de la lámina XV con la 10 de la lámina I).

NATURALEZA DE LA ESPECIE Y EXPLICACION DEL COLOR VIOLETA

¿Cuál es, entonces, la causa del color violeta del precipitado de mercurisulfocianuro de cinc obtenido precipitando con mercurisulfocianuro alcalino el cinc en presencia de cobre?

Hasta el presente, solamente MONTEQUI ha intentado dar una explicación relativa a este asunto. A STRAUMANIS no le fué posible emitir juicio alguno sobre la estructura cristalina definitiva del mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre, sobre la distribución de los iones de cinc y de cobre en la red, ni sobre el color, pues si bien intentó hacer un estudio rontgenográfico de ello, no llegó a conclusión alguna a causa de la proximidad de los radios iónicos del cinc y del cobre.

Como vimos antes, el aceptar el leptilo de MONTEQUI como explicación del color, quedó descartado, puesto que no hay posibilidad de admitir ya la formación de un compuesto definido. Y aparte de unos estudios incidentales de D. KRÜGER (37), sobre la formación de precipitados coloreados de sulfocianuro cuproso, y que nos van a servir para desenmarañar la clave del asunto que nos ocupa, nada más se encuentra en la bibliografía que sobre el particular existe hasta hoy día.



Los trabajos de KRÜGER se refieren al estudio de una forma de sulfocianuro cuproso, de color violeta, que se obtiene cuando se añade sulfocianuro alcalino a una disolución neutra o ácida de sal cúprica, a la que se han añadido pequeñas cantidades de ioduro potásico (suficientemente pequeñas para que no exceda el producto de solubilidad del ioduro cuproso). El IK acelera la formación del sulfocianuro cuproso, que se separa en forma violeta, al cual correspondió una composición análoga a la del sulfocianuro cuproso blanco, y en el que no existe ningún indicio de iodo libre.

Si bien la intensidad del color violeta de estos precipitados depende de la concentración de IK presente, este color no depende del I', sino que todos los hechos parecen hablar en favor de que es motivado por la existencia de pequeñas cantidades de cobre divalente o por la presencia del cobre en los dos grados de valencia. KRÜGER admite, pues, que este color es debido a la introducción en la red del sulfocianuro cuproso de ciertos compuestos cuprosos-cúpricos, cuya naturaleza no es posible determinar y cuya formación depende del ión I'.

La explicación del fenómeno, después de los nuevos hechos experimentales sobre la miscibilidad y sobre la existencia de los cristales verdes de mercurisulfocianuro de cobre que pueden llevar mercurisulfocianuro de cinc y de los cristales verdes con reflejos violeta de mercurisulfocianuro de cobre que no llevan cinc, relacionándolos con los sulfocianuros cuprosos violeta de KRÜGER, nos puede ser ya perfectamente lógica.

Para ello, realizamos un análisis cuidadoso de las especies violeta obtenidas con mezclas de distinta concentración de cobre y cinc. Estas especies se prepararon tomando cantidades decrecientes de una disolución de sulfato de cinc al 10 % y cantidades crecientes de una disolución de sulfato de cobre al 10 %, igualando los volúmenes con agua destilada y precipitando con la misma cantidad de mercurisulfocianuro amónico del 25 % (en exceso), unas a la directa (mercurisulfocianuro sobre el problema, en frío, y otras a la inversa (problema sobre el mercurisulfocianuro), en caliente. Los precipitados se escurrieron a la trompa, se lavaron repetidas veces con agua y alcohol y se desecaron a la estufa a 100° hasta peso constante. Los volúmenes de las disoluciones cúprica y cúprica utilizados, que están indicados, para cada peso, en la tabla XI, se completaron hasta 20 centímetros cúbicos y se precipitó siempre con diez centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 25 %. También se expresa en la tabla IX el procedimiento de precipitación empleado en cada muestra y los resultados analíticos encontrados, hasta valores constantes, para cada una de ellas.

Para el análisis de estas especies se procedió usando del mismo método que utilizó MONTEQUI, o sea: Determinar el SCN por oxidación con



TABLA IX

ANALISIS DE LAS ESPECIES VIOLETAS

N.º	SO ₄ Zn 10 %	SO ₄ Cu 10 %	gr.Zn	gr.Cu	Precipitación	VALORES EXPERIMENTALES %				CALCULADO PARA Hg(SCN) ₄ Zn REFERIDO A % DE Zn			CALCULADO PARA Hg(SCN) ₄ Cu REFERIDO A % Hg SOBRANTE		
						Hg	SCN	Zn	Cu	Hg	SCN	Zn	Hg	SCN	Cu
1	10	1	0,2264	0,0253	directa-frío	40,12	46,62	12,07	1,14	37,03	42,87	12,07	3,09	3,58	0,87
2	9	2	0,2037	0,0506	directa-frío	39,83	46,66	11,38	2,05	34,92	40,42	11,38	4,91	5,68	1,55
3	8	3	0,1811	0,0759	directa-frío	39,16	46,95	10,44	3,43	32,04	37,08	10,44	7,12	8,24	2,25
4	8	3	0,1811	0,0759	invers.-cal.	38,90	47,03	10,19	3,86	31,26	37,03	10,19	7,74	8,96	2,45
5	7	4	0,1584	0,1012	directa-frío	38,22	47,21	8,99	5,51	27,58	31,93	8,99	10,64	12,34	3,35
6	7	4	0,1584	0,1012	invers.-cal.	37,80	46,56	8,58	6,24	26,94	30,40	8,58	10,86	13,72	3,75
7	6	5	0,1358	0,1265	invers.-cal.	37,29	47,50	8,10	7,09	24,85	28,77	8,10	12,44	14,40	3,93



TABLA X

CALCULOS DE LOS ANALISIS DE LAS ESPECIES VIOLETAS

N.º	NUMERO DE MOLECULAS % SORRANTES				RELACION: MOLECULAS % / PESO MOLECULAR				NUMERO DE MOLES POR CADA 100 MOLES DE $Hg(SCN)_4Zn$				
	$Hg(SCN)_4Zn$	$Hg(SCN)_4Cu$	Cu	SCN	$Hg(SCN)_4Zn$	$Hg(SCN)_4Cu$	Cu	SCN	$Hg(SCN)_4Cu$	Cu	SCN	EXPRESADO EN:	
												CuSCN	$Cu(SCN)_2$
1	91,97	7,64	0,17	0,17	0,1845	0,0153	0,0026	0,0029	8,3	1,4	1,6	1,2	0,2
2	86,72	12,14	0,50	0,56	0,1740	0,0244	0,0078	0,0096	14	4,5	5,5	3,5	1
3	79,56	17,61	1,18	1,67	0,1593	0,0354	0,0185	0,0287	22	11,6	18	6	6
4	78,48	19,05	1,41	1,04	0,1505	0,0483	0,0221	0,0171	32	14,6	11,6		
5	68,50	26,33	2,16	3,04	0,1375	0,0530	0,0339	0,0523	38,5	24,6	38	12	12
6	65,92	28,33	2,49	2,44	0,1323	0,0570	0,0391	0,0420	43	29,5	31,7	27	2
7	62,92	30,77	3,16	4,33	0,1258	0,0619	0,0497	0,0497	50,5	40,5	60,7	20	20



agua de bromo en exceso y precipitación a ebullición del sulfato bórico. El mercurio, cobre y cinc, oxidando otra toma con nítrico de 1,2, con suave calefacción, eliminando el nítrico con ácido sulfúrico y precipitando con sulfhídrico el cobre y mercurio. En el líquido filtrado se determinó el cinc electrolíticamente. Los sulfuros de mercurio y de cobre se separaron tratando con nítrico de 1,2. Se determinó el cobre por electrolisis y el mercurio, después de disolver el residuo en agua regia, se volvió a precipitar, con sulfuro amónico, como sulfuro mercurico.

Refiriendo los datos encontrados al % de cinc y al %, sobrante de este cálculo, de mercurio, se tiene una relación mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre, con un exceso, en todos los casos, de cobre y sulfocianuro, creciente con la cantidad inicial de cobre, que, como puede verse en la tabla X, responde a una combinación de sulfocianuro de cobre de forma, con la mayor probabilidad, de sulfocianuro cuproso-cúprico. Hay que hacer destacar que, en los casos en que se ha hecho la precipitación en caliente, la cantidad de mercurisulfocianuro de cobre formado y la de este sulfocianuro de cobre es mayor que en los preparados en frío, como más intenso es también el color del precipitado.

Esto parece indicar que los cristales de mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cinc retienen, por absorción, sulfocianuro de cobre. El color violeta, pues, obedecería a este proceso de adsorción, por la red del mercurisulfocianuro metálico, de sulfocianuro cuproso acompañado de mayor o menor cantidad de sulfocianuro cúprico.

En efecto, si el sulfocianuro cuproso está presente en la red, para formarse ha debido quedar sulfocianógeno en el medio, ya que él se ha de formar en la reducción del sulfocianuro cúprico:



Aunque siempre habíamos percibido su olor característico al realizar la precipitación de estas mezclas, sobre todo en caliente y empleando mercurisulfocianuro alcalino concentrado, hemos podido comprobar la presencia del sulfocianógeno en el medio de precipitación, desplazándole con corriente de CO_2 , calentado suavemente, y aun en frío, y recogiendo sobre disolución muy diluida (dada la pequeña cantidad de sulfocianógeno que, en todo caso, se puede haber formado) de permanganato potásico acidulada con sulfúrico, que se nos ha decolorado; sobre disolución de ioduro potásico (exento de iodo y iodato), en la que ha dejado iodo en libertad, perceptible claramente con engrudo de almidón; sobre agua de bromo, que también se nos ha decolorado, y, finalmente, sobre



agua oxigenada (libre de sulfúrico), la que, tratada después con cloruro bórico, nos ha proporcionado un precipitado claro de sulfato, procedente de la oxidación del sulfocianógeno.

Este sulfocianuro cuproso, que también, según vimos antes, afirmó KRÜGER daba cristales violeta en presencia de I⁻, es la sustancia que da color al mercurisulfocianuro metálico. Ya BEHERENS descubrió compuestos cristalinos de color violeta pardo que se formaban adicionando sulfocianuro amónico sobre una disolución conteniendo iones cúprico y cínico, y nosotros hemos podido comprobar que los indicados cristales son

de sulfocianuro cuproso violeta, cuyo color obedece a una redistribución especial de los átomos constituyentes, inducida por la presencia del cinc, del mismo modo que lo realiza el I⁻.

Si el mercurisulfocianuro adsorbente es el de cinc; dado el color de esta especie de cristal resulta violeta por refracción y por reflexión y la forma cristalina será la correspondiente a la especie de cinc, tanto más modificada cuanto menor cantidad de cinc haya y más del colorante.

Es lo que confirma la experiencia. Así, STRAUMANIS obtiene cristales violeta de la misma forma que los del mercurisulfocianuro de cinc, cuando la proporción en cobre es de hasta algo más de un 2 %, referido a la suma cinc-cobre. Aumentando la cantidad de cobre, los cristales, más pequeños, pero de forma más regular, tienden a disminuir la cara (100) y las caras de bifenoide (112) se modifican en (hkl), como puede verse

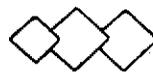
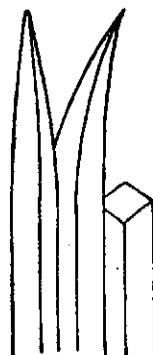


FIGURA 4

Cristal de mercurisulfocianuro de cinc-cobre sobrecargado de Cu, según Straumanis.

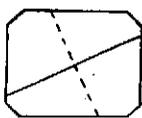
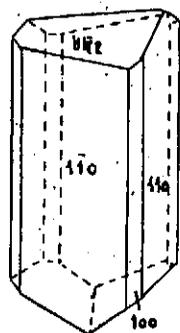


FIGURA 3

Cristal de mercurisulfocianuro de cinc-cobre, conteniendo hasta 5 % de Cu, según Straumanis.

en la figura 3. Con cantidades crecientes de cobre, muy cercanas al límite de miscibilidad que él dió, presentan los cristales una tendencia al alargamiento y transformación en agujas finas y deformadas, cuya forma, sin embargo, todavía recuerda a la anterior (figura 4).

Esto lo hemos podido también mostrar nosotros, en las experiencias de precipitación fraccionada, en las muestras obtenidas después de eliminar una buena parte del cobre, como ha podido verse en la lámina XV.

Si el mercurisulfocianuro metálico adsorbente es el mercurisulfocianuro de cobre, el color intenso de esta sal determinará, como ya sentamos, por adsorción de sulfocianuro cuproso, un color verde; sin embar-



go, el color violeta de éste puede llegar a manifestarse por reflexión si la cantidad existente de él es suficiente, como pudimos comprobar al precipitar el mercurisulfocianuro de cobre en presencia de sulfocianuro y ácido oxálico.

De todo lo dicho se deduce que el proceso de precipitación con mercurisulfocianuros alcalinos de las mezclas cobre-cinc, consiste en la *formación de una sal mixta mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre, cuya proporción depende de la concentración en que estas iones se encuentren en el medio, con subsiguiente adsorción de sulfocianuro de cobre.*

Cuando la cantidad de cinc es considerable, predomina el mercurisulfocianuro de cinc sobre el mercurisulfocianuro de cobre, el color de éste es anulado por el del sulfocianuro cuproso colorante, los cristales son violeta y su forma tiende a la del mercurisulfocianuro de cinc.

Cuando es considerable la cantidad de cobre, el mercurisulfocianuro de cobre predomina sobre el mercurisulfocianuro de cinc, el color no puede ser anulado por el del sulfocianuro de cobre, que apenas se forma. Los cristales, aunque contengan mercurisulfocianuro de cinc, son verdes y de la misma forma que los de mercurisulfocianuro de cobre.

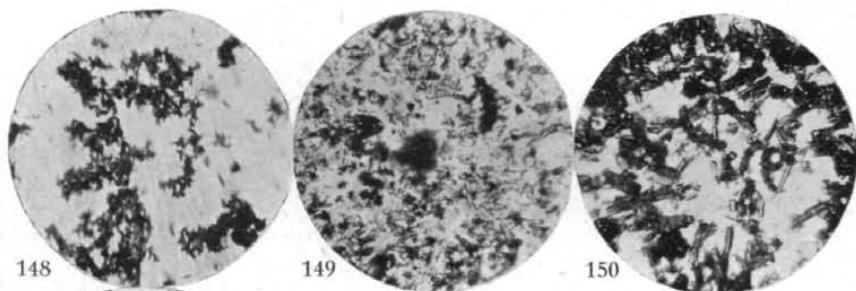
INTERCAMBIO IÓNICO Y MODIFICACIONES CRISTALINAS

Tratándose de un proceso de adsorción por el cristal mixto, se ha logrado modificar, dificultar y hasta impedir dicha adsorción, lográndose modificaciones en la cristalización, agregación de cristales e, incluso, en el color.

Con este objeto, y con el propósito de estudiar la influencia que sobre el precipitado de mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre de color violeta ejercen distintas sales, se ha precipitado, con mercurisulfocianuro, la mezcla cinc-cobre en presencia de sales orgánicas alcalinas, de la misma manera que se hizo con el cinc y el cobre por separado; aparte de la disminución de la velocidad de precipitación, que trajo consigo una mejora de la cristalización, la modificación de los cristales ha sido manifiesta, como puede observarse, comparando con la foto 148 de la lámina XVI (obtenida precipitando con cuatro centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 %, una mezcla de 2 c. c. de



MERCURISULFOCIANURO DE CINCO-COBRE



148

149

150

Fig. 148.—Precipitado de sales de cinc y cobre puras.

Figs. 149-151.—Precipitado en presencia de tartrato, citrato y acetato, respectivamente.



151



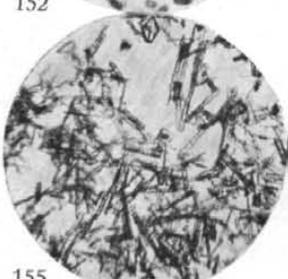
152



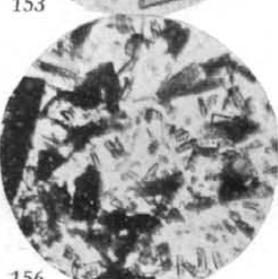
153



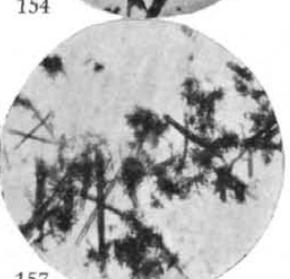
154



155



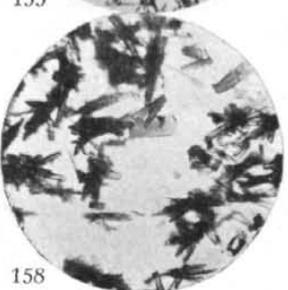
156



157

Figs. 152-154.—Influencia del exceso de sulfocianuro y de la concentración de cinc.

Figs. 155-158.—Precipitado puro y puesto en presencia de distintos aniones.



158



nitrate de cinc al 2 % y el 1,5 c. c. de nitrate de cobre al 2 %), la 149, 150 y 151. La foto 149 ha sido obtenida precipitando, con cuatro centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico, una mezcla de dos centímetros cúbicos de nitrate de cinc al 2 % y 1,5 centímetros cúbicos de nitrate de cobre al 2 % junto con cuatro centímetros cúbicos de tartrato potásico al 10 %; la foto 150, con la misma cantidad de reactivo y la misma mezcla de cinc y cobre, junto con cuatro centímetros cúbicos de citrate dipotásico al 10 %, y la 151 con el mismo volumen de reactivo y problema, adicionado de cuatro centímetros de acetato amónico del 10 %.

La influencia de exceso de sulfocianuro se manifiesta también en la cristalización y en el color; aquélla puede verse en las fotos 152, 153 y 154 de la lámina XVI, obtenidas: la 152, con tres centímetros cúbicos de sulfato de cinc al 5 %, diez centímetros cúbicos de sulfocianuro potásico del 20 %, cinco gotas de sulfato de cobre del 5 %, adicionando cuatro gotas de cloruro mercúrico al 5 %; en estas condiciones, el precipitado y los cristales son de color violeta. La 153 se obtuvo con cinco centímetros cúbicos de sulfato de cinc al 5 %, 15 centímetros cúbicos de sulfocianuro potásico del 20 %, cinco gotas de sulfato de cobre al 5 % y dos gotas de cloruro mercúrico al 5 %; el precipitado y los cristales son de color gris azulado. La 154, con 10 centímetros cúbicos de sulfato de cinc al 5 %, 20 centímetros cúbicos de sulfocianuro potásico al 20 %, cinco gotas de sulfato de cobre del 5 % y cuatro gotas de cloruro mercúrico del 5 %; los cristales, en este caso, así como también el precipitado, son de un gris azulado más fuerte.

Además, se ha estudiado también la acción ejercida por distintos iones (aniones y cationes) puestos en presencia de mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de cobre de color violeta, ya precipitado previamente. Para ello se ha preparado el compuesto violeta, precipitando, para cada caso, con 10 centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 14 %, agitando y vertiendo rápidamente sobre una mezcla de 10 centímetros cúbicos de nitrate de cinc al 2 % y 7,5 centímetros cúbicos de nitrate de cobre al 2 %. El precipitado, centrifugado y lavado repetidas veces para privarle de iones SCN , NH_4 y NO_3 , se puso en suspensión con disoluciones de distintas sales al 10 %, por espacio de 24-36 horas, al cabo de cuyo tiempo se calentó a ebullición. Se han empleado sales de cationes alcalinos para observar los efectos del anión, y sales con cationes pesados para ver la acción de éstos.

En cuanto a los aniones, las preparaciones que se han disuelto en caliente (a ebullición) y luego han precipitado al enfriar (ClK , ClNH_4 , NO_2Na , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$), han presentado al microscopio grandes agujas teñidas de color violeta, como puede verse en la lámina XVI: en la foto 155.



TABLA XI

ACCION DE LAS SALES DE METALES PESADOS
SOBRE LA ESPECIE VIOLETA

<i>Sal empleada</i>	PRECIPITADO		C R I S T A L E S			
			C O L O R		F O R M A	
	<i>Frio</i>	<i>Caliente</i>	<i>Frio</i>	<i>Caliente</i>	<i>Frio</i>	<i>Caliente</i>
$(NO_3)_2Co$	azulado	azul	oscuros	y azules	bastoncitos	y agujas
$(NO_3)_2Ni$	verdoso	violeta			no modificados	
$(SO_4)_2Fe(NH_4)_2$	violeta débil	pardo	pardo oscuros	amarillos	no modificados	
$(SO_4)_3Fe(NH_4)_3$	verdoso	y violeta	verdoso	verde	pequeños	grandes (rombos)
$(NO_3)_2Cu$	verde	verde	verdoso	verde	pequeños	rombos
$(NO_3)_2Hg$		blanco			blancos y pequeños (agujas)	



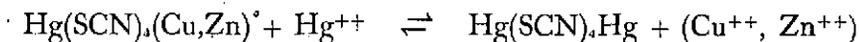
con ClK; en la 156, con CINH_4 ; en la 157, con NO_2Na , y en la 158, con acetato sódico.

Con los aniones coloreados (MnO_4^- , CrO_4^- , Cr_2O_7^-) los cristales, de la misma forma que los de la preparación normal, foto 148, están perceptiblemente teñidos del color del anión extraño. La acción de otros aniones, que por su carácter fuertemente oxidante (BrO_4^- , IO_4^-), reductor (I^- , Br^-) o alcalino (CO_3^- , SiO_3^- , B_2O_7^-), descomponen el precipitado con más o menos rapidez; no procedé aquí estudiarlos.

Respecto a los cationes, su acción y resultados están expuestos resumidamente en la tabla XI.

En todos los casos, ha habido una modificación en la cristalización, en el color o en ambas cosas a un tiempo, en frío o en caliente. De las modificaciones cristalinas presentadas, de las más notables, la fotografía 159, obtenida en presencia de cobalto; la 160, en presencia de níquel; la 161, en presencia de hierro ferroso, y la 162, en presencia de cobre, cuyos cristales, verdes, son de forma análoga a los obtenidos con frecuencia con el mercurisulfocianuro de cobre puro.

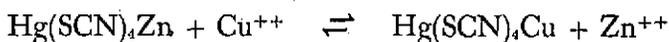
Este intercambio está manifiesto tratando el compuesto violeta con una disolución de sal mercúrica; el equilibrio (no expresamos la forma correcta del compuesto violeta)



llega a tal extremo, que el mercurio consigue desplazar totalmente al cinc y al cobre de la combinación, formándose sulfocianuro mercúrico que aparece en forma de precipitado blanco con sus aspectos característicos.

Asimismo, este intercambio se pudo notar al realizar con el mercurisulfocianuro de cinc blanco análogas experiencias, y sobre todo cuando el compuesto cínico se ponía en suspensión con una disolución de sal cúprica, el precipitado blanco adquiría color violeta y hasta verde. Este desplazamiento se ha podido evitar, no obstante, colocando el mercurisulfocianuro de cinc blanco en suspensión con una disolución de iones cínico y cúprico, en partes iguales; de esta forma, el precipitado blanco no tomó, en ningún momento, el color violeta.

El equilibrio



no podía desplazarse hacia la derecha por el exceso considerable de iones cinc existente en la disolución.

De la misma manera, se ha logrado impedir la adsorción del colo-



rante y, por tanto, la aparición del color violeta, haciendo la precipitación de la mezcla cinc-cobre en presencia de sustancias coloreadas que fuesen fácilmente adsorbidas y pudiesen anular el color violeta. Tal ha sido el empleo de los colorantes verdes, que, como vimos al estudiar el mercurisulfocianuro de cinc, los colorea con tanta facilidad. Precipitando, pues, con mercurisulfocianuro amónico la mezcla cinc-cobre, en presencia de verde brillante, por ejemplo, el precipitado ya no es entonces violeta, sino verde, que es el color correspondiente al colorante adsorbido en lugar del portador del color violeta.

AUMENTO DE LA VALIDEZ DE LA REACCION DE MONTEQUI

De todas las experiencias por nosotros realizadas y de las conclusiones señaladas, se deduce ya, sin gran esfuerzo, el procedimiento para aumentar la validez de esta reacción en mezclas con mayor contenido en cobre.

Tres métodos pueden seguirse, asociados al empleo de un reactivo mercurisulfocianuro más concentrado y procediendo, como ya se vió, por adición del problema sobre el reactivo, en caliente:

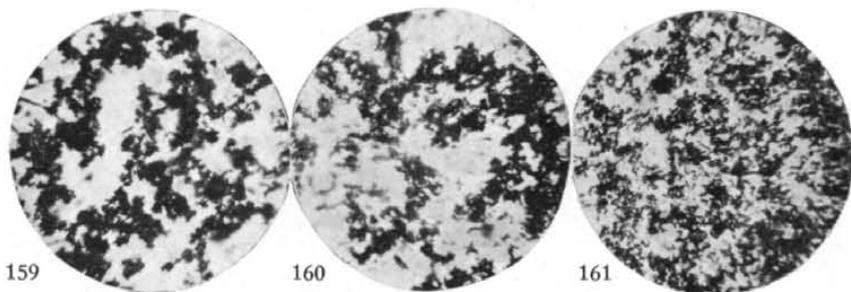
1.º Disminución de la concentración iónica del cobre en la mezcla cobre-cinc, sin separación previa del cobre.

El cobre tiene una capacidad mayor de formar iones complejos que el cinc; la formación de estos iones complejos trae consigo una disminución de la concentración iónica del cobre por pasar éste a formar parte del ión complejo, con lo cual se consigue disminuir, al menos aparentemente, la relación del cobre frente al cinc existente. Ello permite intensificar la formación del color violeta, incluso con mezclas iniciales de cobre-cinc, que producían sólo cristales verdes con los métodos ordinarios de precipitación con mercurisulfocianuros. Disponiendo de reactivos que pueden producir este efecto sobre el cobre y no sobre el cinc y que no influyan, sensiblemente, en la reacción con los mercurisulfocianuros alcalinos, se puede usar ésta con mezclas de cinc-cobre, en las cuales no era válido su uso para la investigación directa del cinc.

En efecto, usando de este procedimiento y empleando para ello el acetato amónico o el ácido oxálico, hemos llegado a poner de manifiesto la presencia del cinc, por un precipitado íntegramente de color violeta, aun



MERCURISULFOCIANURO DE CINC-COBRE



159

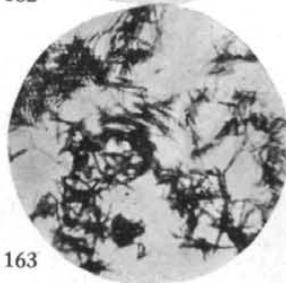
160

161

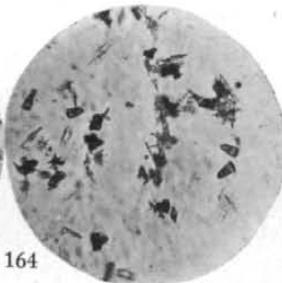


162

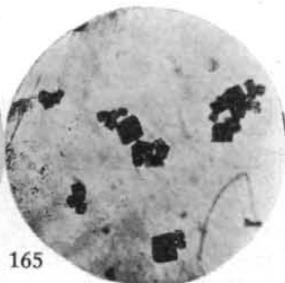
Figs. 159-162.—Precipitado puro y puesto en presencia de distintos cationes.



163



164



165

Fig. 163.—Mejora de la reacción precipitando en presencia de ácido oxálico y sulfocianuro.

Figs. 164-165.—Mejora de la reacción con separación previa del cobre como sulfocianuro de cobre.

siendo la relación del cinc, frente a la suma cinc-cobre, del 5 %. Esto lo hemos tenido ocasión de ver ya anteriormente (fotografías 136 y 137 de la lámina XVII).

El procedimiento puede ponerse en práctica de la siguiente manera: *un centímetro cúbico de la mezcla cinc-cobre, que no debe contener menos de 5 % en cinc, frente a la suma cinc-cobre, se añade sobre una mezcla que contiene 5 c. c. de mercurisulfocianuro amónico del 40 % y 3 c. c. de acetato del 10 % ó 2 c. c. de ácido oxálico del 10 % y que se ha calentado previamente hasta cerca de la ebullición. Déjese enfriar y al cabo de poco tiempo aparecerá, si el problema contiene cinc, un precipitado violeta constituido por cristales de este color. Análogos a los de la 136, en el caso de emplear el acetato, o a los de la 137, si se emplea el ácido oxálico.*

2.º Aumento de la estabilidad de la disolución que contenga sulfocianuro cúprico en forma sencilla o compleja.

Habida cuenta de que el color violeta del precipitado es debido a la presencia del sulfocianuro de cobre, que sólo es estable, o al menos así se manifiesta, cuando hay presente una cantidad relativamente grande de cinc, frente a la de cobre, si conseguimos ayudar al cinc en este efecto estabilizador, podremos poner de manifiesto el color del sulfocianuro, aun siendo pequeña la cantidad de cinc presente.

En efecto, ya vimos al estudiar el cobre que el ácido oxálico estabiliza el color verde esmeralda fugaz que se forma al hacer reaccionar una sal cúprica con sulfocianuro alcalino; pues bien, este compuesto nos puede servir, junto con la presencia del ión sulfocianuro en exceso, para ayudar al cinc a la formación del precipitado violeta.

De esta manera hemos obtenido precipitados y cristales totalmente violetas utilizando problemas de mezclas de cinc y cobre, que contenían hasta un 1 % de cinc, respecto a la suma cinc-cobre, que eran completamente distintos a los verdes con reflejos violetas obtenidos, usando del mismo procedimiento, para precipitar el cobre solo (o sea, la foto 135). En los obtenidos ahora, se ve claramente la influencia manifiesta del cinc en el color violeta.

El método de precipitación que nos permitimos recomendar es el siguiente: *A dos centímetros cúbicos de la mezcla problema que contiene cinc y cobre en una proporción de cinc de hasta 1 % frente a la suma cinc-cobre, se añaden dos centímetros cúbicos de ácido oxálico del 10 %; con el que el cobre precipita en forma de oxalato; se agrega después sulfocianuro potásico, hasta que el precipitado se redisuelve y queda el líquido de color verde oliva; seguidamente se añade, gota a gota, disolución de cloruro mercuríco, hasta la aparición de un color esmeralda; se deja en reposo y, en caso de haber cinc, aparecerá un precipitado cris-*



talino de color violeta. Los cristales pueden presentar al microscopio las formas de la figura 163, lámina XXVIII, que han sido obtenidos, precipitando dos centímetros cúbicos de una disolución formada por un centímetro cúbico de sulfato de cinc al 10 % y 100 centímetros cúbicos de sulfato de cobre al 10 %, a la que se añadieron 2 c. c. de ácido oxálico de 10 %, 10 c. c. de sulfocianuro potásico de 20 % y cinco gotas de cloruro mercuríco de 5 %.

3.º Disminución de la concentración del cobre, o eliminación del mismo, en la mezcla cobre-cinc, mediante un método sencillo de separación sin arrastre del cinc.

Es sabido que por los procedimientos usuales de separación del cobre y del cinc por precipitación, éste es arrastrado por el precipitado del primero si existe en muy pequeña cantidad frente a él. Este efecto tiene lugar cuando el anión con que se precipita el cobre puede formar también compuestos insolubles con el cinc, que es el caso de la precipitación con sulfhídrico. Si usamos de reactivos precipitantes que separen el cobre y no lleven arrastrando el cinc, éste nos quedará en la disolución y podremos reconocerlo sin ninguna dificultad. Un tal reactivo que forme compuestos insolubles con el cobre y no lo haga con el cinc es el sulfocianuro. Tanto el sulfocianuro cúprico como el cuproso, más este último, son insolubles, en tanto que el de cinc se disuelve con suma facilidad. Ello nos ha servido para investigar el cinc en mezclas con cobre en las que el cinc existía hasta en un 0,5 %, asociándolo a los métodos anteriormente mencionados. He aquí el procedimiento que proponemos:

A unos 5 c. c. del problema a investigar se añade sulfocianuro alcalino en cantidad suficiente para poder precipitar todo el cobre (no conviene exceso). Se elimina por centrifugación o filtración el sulfocianuro cúprico formado primeramente. Se calienta a ebullición, con lo que acaba de precipitarse todo el cobre en forma de sulfocianuro cuproso blanco. Una vez separado éste, se vierte el líquido, al que se ha añadido una gota de disolución muy diluída de cobre en caso de que éste hubiese sido totalmente eliminado por el sulfocianuro, sobre una mezcla de cinco centímetros cúbicos de mercurisulfocianuro amónico del 40 % y dos centímetros cúbicos de ácido oxálico del 10 % calentada hasta casi ebullición. Se deja enfriar, y, al cabo de algún tiempo, sobre la cantidad de cinc existente aparece un precipitado violeta formado por cristales caracterizables al microscopio.

Este método ha sido usado por nosotros con una disolución que contenía un 1 % de cinc, resultando cristales como los de la fotografía 164, y con otra disolución con un 0,5 % de cinc, obteniéndose los de la 165.



CONCLUSIONES

1.^a Se hace una crítica sobre los límites de miscibilidad fijados por STRAUMANIS para el sistema de color violeta mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cinc; poniéndose de manifiesto lo erróneo de sus conclusiones e, incluso, sobrepasándose los límites de miscibilidad que se pueden deducir de las experiencias de MONTEQUI.

2.^a Se ha confirmado el carácter adsorbente de las especies mercurisulfocianuro de cinc y mercurisulfocianuro de cobre.

3.^a Se han obtenido, por vez primera, cristales mixtos de color verde de mercurisulfocianuro de cobre y mercurisulfocianuro de cinc, análogos a las especies de color violeta estudiadas por MONTEQUI y medidas por STRAUMANIS.

Como consecuencia, se ha podido demostrar que los cristales verdes obtenidos por estos investigadores en muchas circunstancias y considerados como de mercurisulfocianuro de cobre puro, son, en realidad, al igual que los violeta, cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cinc.

4.^a Se ha establecido la causa del color violeta del precipitado, que se debe a la presencia de sulfocianuro de cobre, de este color, retenido por la red cristalina del mercurisulfocianuro de cobre-mercurisulfocianuro de cinc.

5.^a Como consecuencia del conocimiento del mecanismo de dicho proceso, se han propuesto métodos para investigar el cinc en presencia de cobre, perfeccionándose la reacción hasta el reconocimiento directo de dicho catión en la relación de cinco gramos de cinc por mil gramos de cobre.

6.^a Se han estudiado detalladamente, desde el punto de vista de su



aplicación analítica, las distintas formas cristalinas del mercurisulfocianuro de cinc y del mercurisulfocianuro de cobre puros, obtenidas bajo la influencia de diferentes circunstancias, y se ha hecho resaltar, en general, la necesidad de fijar con precisión las condiciones de una precipitación cristalina para una identificación microquímica segura.

7.ª Se ha establecido un isomorfismo, al menos ante una simple observación microscópica, de ciertas formas de cristalización de ambos mercurisulfocianuros.

8.ª Y, finalmente, se han establecido las condiciones óptimas de precipitación cuantitativa del mercurisulfocianuro de cinc, revisado las indicaciones de los autores que hasta el presente se han ocupado del asunto, con miras a la dosificación gravimétrica del cinc, proponiéndose como un procedimiento práctico de los más exactos para la determinación cuantitativa del metal.

Murcia, septiembre de 1946.

LABORATORIO DE LA SECCION DE QUIMICA ANALITICA
DEL INSTITUTO «ALONSO BARBA» DE QUIMICA EN LA
FACULTAD DE CIENCIAS DE MURCIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) WENGER y DUCKER: *Helv. Chem. Ac.*, **25**, 406 (1942).
- (2) R. MONTEQUI: *Ann. Soc. Esp. Fis. Qui.*, **25**, 52-76 (1927).
- (3) C. J. VAN NIEUWENBURG: *Chem. Weekbl.*, **29**, 118 (1932).
Zeits. f. Anal. Chem., **89**, 179 (1932).
- (4) F. FEIGL: *Mikrochem.*, **7**, 10 (1929).
Zeits. f. anal. Chem., **99**, 200 (1934).
Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreactionen, pág. 152 (1931).
- (5) TH. A. THOMSON: *Mikrochem; Acta*, **2**, 280-2 (1937).
- (6) V. CUVELIER: *Zeits. f. anal. Chem.*, **99**, 15 (1934).
- (7) V. CUVELIER: *Zeits. f. anal. Chem.*, **102**, 16-20 (1935).
- (8) L. M. KORENMAN, A. M. LYSENKO y CH. W. MORDUSCHENKO: *Betriebs. Lab.*, **6**, 682-84 (junio, 1937) (*Zentralbl.*, 731, 1938, II).
- (9) I. M. KORENMAN y E. N. LUKESHEVICH: *Zavodskaya Lab.*, **5**, 1.438-40 (1936) (*Chem. Abstr.*, **29**, 492, 1937).
- (10) I. M. KORENMAN: *Zeits. f. anal. Chem.*, **95**, 44-48 (1933).
- (11) L. M. KULBERG: *J. Applied. Chem (URSS)*, **7**, 1.078-80 (1934) (*Chem. Abstr.*, **29**, 5.768, 1935).
- (12) M. STRAUMANIS y E. ENCK: *Zeits. f. anorg. Chem.*, **228**, 334-40 (1936).
- (13) L. M. KULBERG y E. J. MATENKO: *J. Gen. Chem. Russ.*, **10**, 1.210-12 (1940) (*Chem. Zentralbl.*, 2.049, 1940, II).
- (14) AUGUSTI SEGM: *Gazz. Chim. Ital.*, **64**, 33-39 (1934).
" " " **64**, 169-175 (1934).
" " " **64**, 322-324 (1934).
- (15) X. C. VORLUBG, G. COOPER, WM. J. CLAYTON y H. PFAN: *Ind. En Chem. Anal.*, **10**, 393-4 (1938). *Chem. Abstr.*, **32**, 6.973 (1938). *Britsch. Abstr. A-I*, 472 (1938).
- (16) JO. JU. LURJE y N. A. FILIPPWA: *Betriebs. Lab.*, **6**, 1.047-52 (1939).
- (17) W. W. MELKINOV: *Betriebs. Lab.*, **8**, 1.172-74 (1939) (*Chem. Zentralbl.*, 379, 1941, II).
- (18) I. SARUDI: *Osterr. Chem. Ztg.*, **42**, 297-298 (1939). *Chem. Abstr.*, **34**, 1.934 (1940). *Britsg. Abstr. A. I.*, 487 (1939).
- (19) A. C. TITUS y J. S. OLSEN: *Ind. Eng. Chem. Anal. ed.*, **12**, 133-5 (1940). *Chem. Abstr.*, **34**, 2.731 (1940). *British. Abstr. A. I.*, 268 (1940).
- (20) F. DUTOIT y GROBERT: *J. Ch. Phys.*, **19**, 328 (1921).
- (21) B. ORMONT: *Zeits. anorg. u. allg. Chem.*, **161**, 337-352 (1927).
- (22) H. BRUERENS y P. D. C. KREY: *Mikrochemische Analyse* (1921).
- (23) I. M. KORENMAN: *Mikrochimie*, **16**, 226 (1934). *Chem. Abstr.*, **29**, 2.474 (1935). *Chimia*, **1936**, 133-5. *Chem. Abstr.*, **34**, 4.015 (1940).
- (24) DERVAL GRAMACHO: *Rev. Brasil de Quim.*, **15**, 269-74 (1943).
- (25) F. SIERRA y E. MONLLOR: *Anal. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **42**, 303-14 (1946).



- (26) H. E. BUCKLEY: *Zeits. F. Krist.*, **73**, 443 (1930).
" " " **75**, 15 (1930).
" " " **76**, 147 (1930).
" " " **78**, 412 (1931).
" " " **82**, 31 (1932).
" " " **85**, 58 (1932).
- (27) L. M. KULBERG: *Ukrain. Chem. Zhur.*, **8**, 190 (1933). (*Chem. Zentrbl.*, 818, 1936, D).
- (28) P. KRUMHOLTZ y J. VÁZQUEZ SÁNCHEZ: *Mikrochemie*, **15**, 114 (1934).
- (29) S. SIERRA y E. MONLLOR: *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **41**, 234-48 (1945).
- (30) H. BEHRENS: *Rec. trav. Chim. Pays. Bass.*, **10**, 54 (1891).
CLEVE: *J. prakt. Chem.*, **227**, 864 (1891).
TH. NORDSTON: *Ber.*, **4**, 989 (1891).
- (31) ROSENHEM y COHN: *Zeits f. anorg. Chem.*, **27**, 289 (1901).
- (32) R. MONTEQUI: «Análisis Cualitativo», pág. 72 (1945).
- (33) V. G. CHLOPIN y M. A. TOLSTAYA: *J. Phys. Chem. Russ.*, **14**, 941-52 (1940).
- (34) W. G. FRANCE y K. M. WOLFE: *J. Phys. Chem.*, **45**, 395-401 (1941).
- (35) I. M. KOLTROFF: *J. Phys. Chem.*, **40**, 1.027 (1936).
- (36) CALDWELL y MOYER: *J. Amer. Chem.*, **59**, 90 (1937).
- (37) D. KRUGER, W. BUSSEN y E. TSCHIRCH: *Berichte*, **69**, 1.601-10 (1936).
D. KRUGER y E. TSCHIRCH: *Berichte*, **74**, 1.378-86 (1941).



El presente trabajo, que fué leído en la Universidad de Madrid con fecha 20 de septiembre de 1946, ante el Tribunal constituido por:

PRESIDENTE: Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Sierra Jiménez

VOCAL: Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco de Asís Bosch Ariño

Ilmo. Sr. Dr. D. Fernando Burriel Martí

Ilmo. Sr. Dr. D. Julián Bernal Nieves

SECRETARIO: Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Buscaróns Ubeda

mereció unánimemente la sanción de SOBRESALIENTE.