Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Aplicaciones analíticas de los anillos de Liesegang

Martín, Juan Manuel

1965

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Martín, Juan Manuel. (1965). Aplicaciones analíticas de los anillos de Liesegang. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1876_Martin.pdf

Cita tipo Chicago:
Martín, Juan Manuel. "Aplicaciones analíticas de los anillos de Liesegang". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1876_Martin.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"APLICACIONES ANALITICAS DE LOS ACEITES DE LINOSLAKE"

AUTOR: Juan Manuel Martín

TESIS presentada para optar al título de: Doctor en Ciencias Químicas

AÑO: 1965

- 1876 -

Agradezco a todos aquéllos que en una forma ú otra han hecho posible la realización del presente trabajo.

Especialmente agradezco al Dr. Ariel Guerrero la preocupación con que ha seguido todas las fases del mismo y los valiosos consejos con que ha contribuído a su fulíz culminación.

Dedico el presente trabajo a mi madre y a mi futura esposa, quienes han acompañado mis desvelos con su presencia y su constante aliento.

I N D I C E

Introducción.

1.1 Objeto del trabajo. pag. 1

1.2 Antecedentes. " 3

II Teorías que explican la formación y crecimiento de los anillos de Liesegang.

2.1 Teorías que implican sobresaturación . pag. 4

2.2 Teorías de órden coloidal . " 7

2.3 Teoría ondulatoria. " 9

2.4 Otras teorías.

2.4.1 Teoría de membrana . " 12

2.4.2 Teoría de Adsorción. " 14

2.4.3 Otros aportes importantes. " 15

III Relaciones matemáticas observadas.

3.1 Relaciones entre tiempos y distancias en la formación de anillos. " 17

3.2 Relación entre la supersolubilidad y la difusión. " 19

IV Parte Experimental.

4.1 Introducción pag. 22

4.2 Experiencias realizadas. Técnicas usadas. " 23

4.2.1 Sin Soporte. " 24

4.2.2. Soportes. Tubos cerrado , abiertos y capilares. " 28

4.3 Experiencias realizadas con reactivos orgánicos (8-hidroxiquinolina).

4.3.1 Precipitación de los oxinatos estudiados. pag. 31

4.3.2 Ensayos previos.

4.3.2.1 Ensayos sobre cationes individuales. Magnesio, aluminio, hierro, zinc, cadmio, bismuto, manganeso, cobalto, níquel, cobre, molibdeno y wolfram. pag. 34

/....

4.3.2.2 Ensayos previos con mezclas de cationes $Mn^{2+} - Co^{2+}$; $Cu^{2+} - Mg^{2+}$; $Mn^{2+} - Mo^{6+}$; $Mn^{2+} - Cu^{2+}$; $Mn^{2+} - Ni^{2+}$; $Cu^{2+} - Co^{2+}$; $Mo^{6+} - Co^{2+}$. pag. 43

4.3.2.3 Comentarios sobre los ensayos previos. " 45

4.3.3. Ensayos definitivos. Trabajos con capilares.

4.3.3.1 Cationes estudiados individualmente. Aplicaciones semicuantitativas.

A) $Ca^{2+} - Cr^{3+} - Fe^{3+} - UO_2^{2+} - Pb^{2+}$ y WO_4^{2-} pag. 47

B) $Cu^{2+} - Co^{2+} - Al^{3+} - Zn^{2+} - Cd^{2+}$ y Ni^{2+} " 49

C) Mn^{2+} " 54

D) Mo^{6+} " 61

4.3.3.2 Mezclas de cationes

A) Mezclas binarias de manganeso pag. 63

B) Ensayos realizados con mezclas de cationes pertenecientes al grupo III pag. 70

4.4. Experiencias realizadas con reactivos inorgánicos.

4.4.1 Experiencias con cationes aislados (Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} y Hg^{2+}) " 74

4.4.2 Experiencias con mezcla de dos componentes (incluyendo Ag^{+}, Pb^{2+} y Hg^{2+}). " 80

Discusión de los resultados.

5.1 Ensayos cualitativos.

5.1.1 Sin soporte pag. 83

5.1.2 Con soporte " 84

5.1.2.1 Oxiniatos

A) $Ca^{2+} - Cr^{2+} - Fe^{3+} - UO_2^{2+} - Pb^{2+} - WO_4^{2-}$ pag. 84

B) $Cu^{2+} - Co^{2+} - Al^{3+} - Zn^{2+} - Cd^{2+} - Ni^{2+}$ " 84

C) Mn^{2+} " 86

D) Mo^{6+} " 86

/....

E) Estudio de mezclas.

$Mn^{2+} - Cu^{2+}$; $Mn^{2+} - Mo^{6+}$; $Mn^{2+} - Co^{2+}$; $Mn^{2+} - Fe^{3+}$;
$Mn^{2+} - Al^{3+}$; $Mn^{2+} - Cr^{3+}$; $Mn^{2+} - Ca^{2+}$; $Mn^{2+} - UO_2^{2+}$;
$Mn^{2+} - Zn^{2+}$; $Mn^{2+} - Ni^{2+}$; $Mn^{2+} - Cd^{2+}$ pag. 86

F) Mezclas de cationes del 3er grupo " 91

5.1.2.2. Ensayos con reactivos inorgánicos. " 91

5.1.3 Reconocimientos Diferenciales. Posibilidades " 95

5.2. Ensayos Semicuantitativos.

5.2.1. Caso del Ox_2 Mn pag. 96

5.2.2. Oxinato molibdénico. " 99

5.2.3. Posibilidades de los ensayos semicuantitativos. " 100

5.3 Ensayos varios sobre Ox_2'n " 101

5.4 Mecanismo del fenómeno de Liesegang " 103

Conclusiones " 106

Bibliografía " 108

Apéndice. " 111

I. INTRODUCCION

1.1 Objeto del trabajo

El presente trabajo se realiza para continuar los estudios hechos hasta la fecha, incluído el trabajo de Marana (1) (2), que abarcó una serie de precipitaciones periódicas con reactivos de tipo inorgánico.

Como parte importante del trabajo, se usan reactivos orgánicos, tratando de obtener anillos de Liesegang en precipitaciones con distintos cationes. Este es un campo interesante que aparece poco explorado en la extensa bibliografía reunida sobre el tema.

Una vez estudiados los posibles reactivos se eligió la 8-hidroxiquinolina, por las siguientes razones:

a) facilidad de obtención de las soluciones y estabilidad de alguna de ellas (p.ej. solución acética).

b) elevado número de cationes que precipitan con ella, lo que permite tener amplio campo de experimentación.

c) posibilidad de separación de mezclas de cationes por diferentes pH de precipitación.

d) abundante bibliografía, ya que se trata de un reactivo ampliamente usado.

Como primera parte del trabajo con oxinatos, se incluye la obtención de anillos de Liesegang con la mayor cantidad posible de cationes. Una vez obtenida la mayor cantidad de Liesegang (+), se trata de identificarlos en mezclas ya sea entre sí o con Liesegang (-) en las mismas condiciones, además se estudian variadas técnicas en el desarrollo de estas precipitaciones periódicas. Finalmente se trata de inferir la concentración aproximada de catión en estudio, por el número de anillos obtenidos en condiciones prefijadas.

/....

Esto constituye no sólo la base para el estudio y desarrollo de un método semicuantitativo de determinación de algunos de esos cationes, sino también un aporte para el estudio teórico del problema.

Se complementa todo el estudio, con una serie de trabajos realizados sobre precipitados de tipo inorgánico, en los cuales se trata de identificar cationes del primer grupo, solos y en mezclas. Además se estudian diversos aniones precipitantes, tratando de obtener una forma de identificarlos en precipitaciones con los citados cationes.

/....

2 ANTECEDENTES

Como antecedentes inmediatos en nuestro país, podemos citar primeramente la tesis de Marana (1) y la publicación en Ciencia e Investigación (2), complementando ésta a la primera citada.

Se planteó allí el problema de dividir los cationes estudiados en Liesegang (+) ó (-) lo que no se pudo lograr ya que todos eran (+) en alguna de las condiciones de preparación. Se encontraron esas condiciones para una serie de precipitados obtenidos con cationes y precipitantes inorgánicos, comprobándose además la constancia de la relación de espaciado (según Jablzynsky). Se verificó además la influencia de cloruros, pH, concentraciones variables de gelatina, etc., resumiéndose las teorías conocidas hasta el momento.

En el trabajo de Marana y Guerrero (2), se puntualiza la teoría más aceptable para explicar la formación y desarrollo de la serie de anillos, explicación que hemos adoptado para la realización del presente trabajo, por las razones que se explicarán durante el desarrollo del mismo.

En el estudio general de este fenómeno se encuentran indicaciones acerca de su posible generalización para todas las reacciones de precipitación, las que podrían conducirse hacia estructuras rítmicas, bajo condiciones muy específicas (3). Esto se verín confirmado por el trabajo de Marana (1).

/....

II

Teorías que explican la formación y crecimiento de los anillos de Liesegang.

Gran cantidad de autores han presentado teorías completas, ideas o modificaciones para explicar en parte o en su totalidad este fenómeno dando así lugar a una abundante bibliografía.

Podemos agrupar esas contribuciones en la siguiente forma, que se basa en la clasificación dada por Hurano y Guerrero (2).

2.1 Teorías basadas en la sobresaturación. Se vinculan a éstas los nombres de Ostwald, Jablzynsky, Bechold, Hodge (que describió el fenómeno en función de la sobresaturación y el límite metaestable).

2.2 Teorías de orden coloidal. Se comentan aquí los trabajos de Kopaczewsky, Szukiewicz, con floculación de coloides. Además los de Chatterji-Dhar y Hatschek.

2.3 Ondas de difusión. Trabajos de Ostwald y además los de Werner Schaafs y Joos, Enderkin y Schandlich. También se citan en los trabajos de recopilación de Kurt Stern.

2.4 Otras teorías. Se cuentan entre éstas: Hirsch y membrana semipermeable; Bradford sobre adsorción; Mac Guigan y Brough que establecieron que el gel no es más que un soporte.

A continuación veremos una síntesis de cada una de ellas, según se fueron desarrollando y completando, de acuerdo con la última bibliografía accesible sobre el tema.

2.1 Teorías que implican sobresaturación.

Ostwald estudió el sistema gelatina y $Cr_2O_7K_2$ con NO_3Ag en solución, notando que aparece $Cr_2O_7Ag_2$ precipitado; así vió la sucesión de anillos describiendo el fenómeno por primera vez.

/....

Para él, el NO_3Ag en exceso sigue difundiéndose y pasando a $Cr_2O_7Ag_2$ hasta alcanzar una nueva zona de sobrecaturación y su consiguiente precipitación. (1) (4) (5) (6).

La discutieron: Jablzynsky, quién supone anillos formados por aglomeración de partículas pequeñas de precipitado que forman otras de mayor tamaño, y la distancia creciente de los anillos a la superficie de separación por dilución progresiva del NO_3Ag en difusión. (2) (7).

Bechold supone que hay zonas donde la concentración de CrO_4Ag_2 está sobre la saturación; además en las zonas intermedias a las estrías hay empobrecimiento en dicromato. (1) (2).

Marana y Guerrero (1) (2) adaptan esta explicación puesto que en la difusión se van formando pequeños núcleos que van aumentando de tamaño y dan lugar a un frente de precipitación. La solución de NO_3Ag siguiente es más diluída que la original y así sucesivos anillos se forman a distancias crecientes.

Hasta aquí no explica porqué los anillos son de mayor espesor al aumentar su número de órden.

En el trabajo citado (2), se indica completando la teoría, que al difundir la solución de ión externo que precipitó en la primera posición, tiene un frente empobrecido en ión externo que no precipita ya con el interno pero lo lava al avanzar. La solución de ión externo que no precipitó al llegar a la zona lavada de ión interno precipita más adelante, dando un nuevo anillos al encontrar una concentración adecuada de ión interno.

Cada vez el frente empobrecido es mayor en volúmen y aumenta a medida que continúa el proceso; esto explica la aparición de anillos cada vez más gruesos.

Tienen interés algunas definiciones citadas por Kurt Stern (6), donde se habla de límite metaestable que se caracteriza por la concentración correspondiente a la cual se forman los cristales en ausencia de fase sólida. El producto iónico a esa concentración será el producto de sobrecaturación.

/....

Acotaremos además que se encontró que el CrO_4Ag_2 en agua es estable sobresaturando hasta dos o tres veces su solubilidad: 1×10^{-4} mol/lt.

Por otra parte se ha encontrado $[Ag^+]$ en gelatina al 3% igual a 18×10^{-4} mol/lt. como coloide en sobresaturación. Trabajos experimentales la confirman (8) en todos sus detalles. Dentro del sistema mencionado, hay informaciones sobre la influencia de SiO_2 precipitado, en la formación de bandas de CrO_4Ag_2 en medio de agar-gel donde se demuestra que la formación de anillos se debe más a sobresaturación que a adsorción. (9).

Estudios realizados sobre precipitados periódicos entre sustancias disueltas difundiendo una hacia la otra en geles, polvos, cuerpos sólidos porosos, líquidos y gases, tienen su base en los fenómenos de difusión saturación y crecimiento de partículas cristalinas. (10) (11).

Otro estudio crítico de esta teoría (12), agrega el hecho de que soluciones muy poco sobresaturadas pueden persistir por tiempo indefinido antes de precipitar mientras que las muy sobresaturadas solo lo hacen por poco tiempo.

/....

2 Teorías de orden Coloidal

Comparando la periodicidad producida durante la floculación de un coloide, con los anillos de Liesegang, Kopaszewsky y Szukiewicz supusieron un proceso análogo en su formación. (1) (2).

Chatterji-Dhar anotaron que el precipitado de CrO_4Ag_2 en el interior de la gelatina era de carácter coloidal. Hatschek encontró lo mismo para estrías de hidróxido de magnesio. (1) (2) (13).

La teoría de la coagulación tiene una dificultad principal y es que p.ej. el CrO_4Ag_2 coloidal no puede difundir a distancia apreciable. (6).

Algunos trabajos recientes sin apoyan esta teoría. Entre ellos figuran los siguientes casos:

Trabajando con elementos escasos como Zr, Ce, Be, U, tungstatos, vanadatos, etc., se observaron dos tipos de bandas: anillos bien definidos separados por espacios claros o bandas alternadas colocadas sobre depósito contínuo decreciendo con la velocidad de difusión. Se supone una acción importante derivada del gel y la luz, apoyando la teoría de la coagulación.(14).

Se ha estudiado la coagulación en bandas de soluciones de hidróxidos Fe^{3+}, Cr^{3+} y sulfuros de As, Sb, etc., con agregado de coagulante para concentraciones definidas de éste. Al pasar un sistema coloidal a cógulo, el sol pasaría a través de estado de coagulación periódica fraccional lenta y en bandas antes de crecer en el precipitado; los anillos serían resultado de la acción protectora de la liósfera y coagulación electrolítica. (15).

En la formación reversible de anillos, se ha observado que las distancias entre anillos decrecen, estudiándose CrO_4Ag_2 en agar/gelatina en varias condiciones y sistemas de anillos de Ag, Cu, etc. en gelatina. La causa es atribuíble a la alta peptizabilidad del precipitado en medio de gel con iones sin reaccionar. (16).

/....

Tambien en el caso de coagulación periódica por coloides de carga opuesta, como ser S_3As_2, $Fe(OH)_3$ hay efecto de diferente estructura liofílica. El gel actuaría como armazón solvatada o liósfera para protección de partículas hidrofílicas de la solución. Los anillos serían casos especiales de coagulación periódica donde los coagulantes son electrolitos. (17).

/....

3 Teoría ondulatoria.

Se basa en la ecuación de De Broglie $\lambda = \frac{h}{m v}$; donde λ longitud de onda de una partícula de masa m con velocidad v; h = constante de Planck.

Se trató de explicar la periodicidad del fenómeno de Liesegang por similitud con la periodicidad de las ondas.

Siendo que los anillos muestran fenómenos ópticos análogos a los asociados a las ondas, así el frente de onda de un sistema de anillos se refleja ópticamente al pasar la frontera entre geles de diferente concentración. Se producen sobresaturación y fenómenos de interferencia por superposición de dos trenes de ondas, cuando su longitud, dirección y amplitud son individual y colectivamente diferentes. Sin interacción del campo exterior, la difusión y ecuación de onda son respectivamente:

(I) $$\frac{\partial \mu}{\partial t} = D \nabla \mu$$

(II) $$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \varepsilon \nabla \psi$$

$\varepsilon = \frac{i h}{4 \pi m}$, coeficiente de difusión; es imaginario.

Con iguales condiciones iniciales y de frontera las soluciones de (I) y (II) son iguales, considerándose por esta analogía formal, los anillos de Liesegang como ondas mecánicas. Por otra parte se puede resolver la ecuación de Schroedinger, tomando la ley de difusión de Fick y la ecuación de Morse y Pierce como válidas, siendo la última de la forma $\frac{x^2}{t}$ = cte.

Diferenciando, tenemos la velocidad de difusión.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x}{2t}$$

sustituyendo en la relación de De Broglie, $\frac{x^2}{t} = \frac{2 x h}{\lambda M}$

El número de ondas estará dado por:

$$N = \frac{1}{\lambda} = \frac{M X}{m 2 t}$$

/....

La sustitución para N se hace en la forma unidimensional de la ecuación de Schroedinger:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + 4\pi^2 N^2 \Psi = 0$$

La solución es un número cuántico n que determina el número de anillos que pueden ser producidos. Se ha confirmado experimentalmente la relación $\lambda V = cte$

Este valor depende de la concentración de electrolito externo, pero no del interno. Con bajas concentraciones de gelatina λV llega al límite $\frac{h N}{M}$ siendo N el número de Avogadro y M la masa de la partícula difusora. λV sería constante solo si $\frac{\Delta V}{V}$ = Cte, lo que no es el caso usual.

Al sustituir los valores de h y M en la ecuación de De Broglie sale $\lambda = \frac{40 \times 10^{-6}}{V}$, para partículas de peso molecular igual a 100.

Si V fuera 10^{-3} a 10^{-5} cm/s llega a ser observable al microscopio. Siempre que $V \approx \sqrt{\frac{D}{t}}$ conde D = cte. de difusión y t, tiempo luego de iniciada la difusión; se ve que las ondas o anillos serán visibles despues de varios minutos si D es $\approx 10^{-5}$ (experimentalmente).

Más det lles de discuten en (6), concluyendo que este modelo no está aún bien desarrollado basándose solo en similitudes matemáticas.

Tomando como base la ecuación de De Broglie y trabajando en sistema de NO_3Ag / $Cr_2O_7K_2$ en gelatina y al microscopio, realizó sus estudios W. Schaafs. (18).

Tomó en cuenta tres parámetros: la sustancia colocada en exceso con masa molecular m ; distancia a de anillos y velocidad v de formación $\frac{a}{t}$; siendo Δt el lapso entre la formación de dos anillos sucesivos.

Los relacionan entre sí multiplicándolos por el número 8 (según el autor ésto es para estar acordes con la ecuación de De Broglie), teniendo el resultado en ergios. seg

$$8\, a.\ m. \frac{a}{\Delta t} = 8\, m \frac{a^2}{\Delta t} = h$$

/....

o, tomando en cuenta el peso molecular M,

$$8\,M\,\frac{a^2}{\Delta t} = h.\ N_f = 4 \times 10^{-3} \quad \text{erg. seg.}$$

$\frac{a^2}{t}$ tiene dimensión de una constante de difusión y se relaciona con ella en forma aún no conocida.

En el mismo trabajo se observa experimentalmente esa ecuación a base del desarrollo dinámico de anillos de Liesegang en la zona de formación relativamente rápida de anillos. Obtiene los siguientes resultados:

a) para sistema inverso CrO_4K_2 solución en gelatina con NO_3Ag = $4{,}28 \times 10^{-3}$ erg. seg.

b) $(NO_3)_2Pb$ / IK en agar: $4{,}21 \times 10^{-3}$ erg. seg.

c) idem pero reverso : $1{,}47 \times 10^{-3}$ " "

d) NO_3Ag / CrO_4K_2 en gelatina: 2×10^{-3} " "

Además se han realizado experimentos sobre difracción en anillos de Liesegang, resultando contrarios a esta teoría confirmando en cambio, según expresión de sus autores, la de sobreconcentración cuantitativamente y en todos los detalles. (18).

/....

4 Otras Teorías

4.1 Teoría de Membrana

Esta teoría está ampliamente desarrollada en (13), donde se observa que en ciertos casos dos soluciones de electrolitos precipitable entre sí, cuando difunden una hacia la otra a través de una membrana (película muy fina de gel) dan a esa membrana cierta permeabilidad. Se hace impermeable a los iones formados (precipitado) pero queda permeable a los otros y al solvente.

Observó Hirsch (19), que el precipitado del lado interno de la membrana queda impermeable a los iones formantes mientras que una pequeña cantidad de estos iones estén en solución a cada lado de la membrana; ten pronto como uno de esos iones desaparece de un lado de la membrana, el precipitado en la misma puede ser cruzado después de más o menos tiempo por el otro ión. A la semipermeabilidad específica de un precipitado que ocurre sólo siempre que ambos iones formadores del mismo estén presentes, se le denominó efecto Hirsch.

Entre dos bandas de precipitado, la solución en el gel estaría completa o casi completamente vacía de uno de los iones formantes (generalmente el ión inicialmente presente en menor concentración es el faltante).

Esta teoría fué desarrollada por Bradford (2) (6) (21) (22) y otros autores.

Mientras las bandas de precipitado pueden ser algo permeables a muchas sustancias, son impermeables a las sustancias formantes; estas barreras pierden luego su impermeabilidad después de un tiempo por un mecanismo no totalmente aclarado. (20). La banda queda impermeable hasta que uno de los reactivos es terminado por precipitación o adsorción en el precipitado en la vecindad inmediata de la membrana, según datos experimentales. (20). Solo desde ese momento podría el otro reactivo cruzar la barrera, hasta que encuentra, algo más lejos, una cantidad suficiente del primer reactivo con el cual forma una segunda banda, etc.

/....

Ultimamente, estudiando sistemas de Sr^{90} con fosfatos (P^{32}) en columnas con agar - agar, se interpretó la acción de los anillos como de membrana semipermeable hacia el fosfato. Se vió que la difusión obedece las leyes de Fick, siendo el tiempo de desarrollo de anillos proporcional al cuadrado de su distancia desde el origen (ver capítulo III).

En zonas de precipitación, la relación Sr^{2}/PO_4^{3-} fué de 1,4 (exceso de fosfato libre); en regiones libres esa relación fué de 0,1 con la concentración de Sr muy baja como para dar precipitado. Los anillos serían debidos a diferencias en las velocidades de difusión de los iones, según el autor del citado trabajo. (23).

/....

1.2 Teoría de adsorción

Esta teoría que se cita en (6), supone que los espacios intergranulares se deberían a la adsorción por el precipitado, del electrolito que roden a la capa formada de las dos zonas, anterior y posterior (19).

Pero demostraron Chatterji - Dhar (24) que la cantidad de $Cr_2O_7K_2$ adsorbible por el precipitado es muy inferior a la contración de reactivo en el gel. (1).

Bradford aplica esta teoría (25), diciendo que el medio de reacción afecta el tamaño de partícula. Investigaciones de tamaño de cristal en geles, dicen que la solubilidad y sobresaturación son influídas por la presencia de varios iones.

La variación del tamaño de los cristales, la da la ecuación de Von Weimarn

$$N = \frac{KP}{L}$$

donde N es el coeficiente de dispersión, dado por la magnitud del cristal solo, en molécula gramo por la expresión $Q = N$ = cte.

L = solubilidad de equilibrio

P = sobresaturación al comenzar la precipitación, que es igual a :

$$P = Q - L$$

siendo Q la concentración experimental al instante cero antes de precipitar. Esto se aplica aproximadamente siempre que Q sea grande con respecto a L.

K : es función de la viscosidad del solvente y del tamaño y estructura de los iones en solución. Luego P y K serán función del medio. (6) (67).

/....

.3. Otros aportes importantes

La teoría general de este fenómeno se ha visto enriquecida en los últimos años con diversos aportes incluyendo las últimas técnicas analíticas desarrolladas, demostrando así el interés que mantiene su estudio.

Así es como se ha comprobado que las bandas formadas, lo son siempre en forma normal a los ejes, ensayando en tubos puestos a 0, 30, 45 y 60º de inclinación.(26).

La distinción de bandas de anillos de CrO_4Ag_2 , se ha podido aumentar, introduciendo inhomogeneidades en el medio de gelatina, p. ej. coagulando parcialmente con Me OH. (27).

Se obtiene una relación de espaciado de anillos disminuída, expresada por $X_n = (d_{n-1} - d_n) = a K^{-n}$ en una precipitación rítmica inversa, al disolver en gelatina fluida un sol de metal peptizado insoluble en amoníaco, coagulando por difusión de una solución mezcla de ácido acético y de ión peptizado de velocidad de difusión menor en el gel. (28).

En nuevas series de experiencias, se confirma que la relación entre distancias desde la separación inicial de dos anillos sucesivos, rápidamente alcanza un valor constante, Esto se vió en casos en que ambas sustancias tienen igual coeficiente de difusión. (29).

Se encontró una disminución en el espaciado, en forma que es función de la concentración de aditivos y de la solución, en el caso de anillos con CrO_4Ag_2 en gel con aditivos, p.ej. los que floculan el gel (cloruros o detergente aniónico en gel ácido o catiónico en gel alcalino). Los aldehidos aumentaron el espaciado. (30).

Se encontraron casos de ritmicidad de anillos perpendiculares a la dirección de difusión del reactante y radial, o sea a lo largo de la dirección de difusión, en trabajos realizados en papel de filtro con coloides. Ejemplos del primer caso se tuvieron con gel - agar de IK en caja de Petri difundiendo $(NO_3)_2$ Pb. (31).

/....

En otros casos el intervalo entre los anillos, parece ser función de la valencia del catión introducido. (32).

Se investigó el caso con gel / $Ca(OH)_2$, agregando diferentes cantidades de ClK, ClNa, Cl_2Ba en solución y luego CO_2 , comprobando que el electrolito no cambia la velocidad de formación de precipitado.

Se llegó a relacionar la velocidad de migración del frente de precipitación, la distancia de dos zonas consecutivas y el número de partículas precipitadas, como función de la distancia al origen del precipitado (33). Esto se llevó a cabo en trabajos con ITl y ClAg en soluciones de gelatina, por oxidación interna con soluciones metálicas.

También deben tenerse en cuenta los hechos aportados en la bibliografía clásica, que han servido para la aparición o el refuerzo de alguna de las teorías ya explicadas. (34) (35).

Además hay en la literatura moderna, aportes importantes, teniendo en cuenta los problemas de difusión involucrados en el fenómeno.

Así tenemos que se han medido constantes de difusión a temperatura ambiente en gelatina al 9% para NO_3Ag $Cr_2O_7K_2$ y $(NO_3)_2Pb$, hallando valores que son la mitad de los habituales en agua. (36).

Se estudió la influencia de la corriente contínua o alternada sobre anillos formados, atribuyéndola a cambios en la constante de difusión de los electrolitos reactantes. (37).

Se extrapolaron valores de coeficientes de difusión de electrolitos en geles de varias concentraciones, a cero no dando como si estuvieran en agua, pues hay modificaciones del carácter del medio de difusión y de solvatación de iones difusibles. (38).

/....

III

Relaciones matemáticas observadas

Los estudios teóricos y las experiencias hasta ahora realizadas dentro del estudio de este fenómeno, han llevado como se ha visto a la aparición de diversas teorías que tratan de explicarlo y además han dado lugar a una serie de relaciones matemáticas muy importantes.

1 Relaciones entre tiempos y distancias en la formación de anillos

Una de las relaciones matemáticas más importantes, es la establecida por Jablonski (1) (2) (6) (7) (29); en la que se establece una progresión geométrica del siguiente tipo:

(I) $X_n = a K^n$, donde X_n es la distancia del enésimo anillos al origen, siendo a y K, constantes, llamándose a K coeficiente de espaciado.

Otra relación interesante es la basada en distancias y tiempos de formación de anillos, expresada de la siguiente manera:

(II) $$\frac{X_n}{\sqrt{T_n}} = K$$

donde X es la distancia a cada anillo, T el tiempo necesario para su formación y K una constante. (39).

Además se puede tomar en consideración la siguiente relación. (40).

(III) $$\frac{X_n}{X_{n-1}} = K'$$

la cual relaciona las distancias entre dos anillos sucesivos.

Desde un punto de vista completamente teórico, se ha estudiado el fenómeno de Liesegang, llegando los autores a las siguientes conclusiones, basándose en la ecuación $\frac{dX_i}{dt} = \sum_j a_{ij} X_j$

donde X_i es la concentración de las especies. Aplicando esa ecuación a una serie duplicada de reacciones de primer orden, se deducen restricciones en las a_{ij} por $X_i > 0$, conservación de las masas y también el principio del balance detallado.

/....

Como resultado se llegó a que la matriz (a_{ij}) tiene raíces reales no negativas y no pueden ocurrir reacciones periódicas en un sistema cerrado descripto por ecuaciones proporcionales lineales. En sistemas abiertos, si la matriz de los coeficientes de difusión es diagonal, tampoco ocurrirán periodicidades. (41). Según sus autores, se relacionaron las ecuaciones recíprocas de Onsager, la paradoja de Wegscheider y cinética de isótopos, en el curso del citado trabajo.

La posición de la primera banda es motivo de muchas expresiones teóricas aplicadas a diversos casos, concluyéndose que es función no solo del tiempo sino de los parámetros del sistema difusional. (42).

/....

3.2 Relación entre la supersolubilidad y la difusión

Por tener estrecha vinculación con la explicación del fenómeno por nosotros adoptado, se transcribe un tratamiento matemático basado en las leyes de Fick, comentado en (6), cuyos iniciadores lo describen (39) (43) teniendo en cuenta concentraciones de iones en lugar y tiempo de precipitación.

Se refiere al caso de reserva intercambiable de NO_3Ag y difusión en $CrO_4^{=}$; supone una cantidad d w que difunde en 1 cm^2 en un tiempo dt ; si el gradiente de concentración de NO_3Ag es $-\frac{dc}{dx}$ quedaría:

(I) $$dw = -D \frac{dc}{dx} dt$$, donde D es una constante.

La cantidad de NO_3Ag que difunde en volúmen d x a distancia x del origen es: $D \frac{dc}{dx}$ y la que sale sería:

$$D \frac{dc}{dx} - D \frac{\partial \left(\frac{dc}{dx}\right)}{\partial x} dx$$

La cantidad acumulada es:

(II) $$D \left[\frac{dc}{dx} - \left(\frac{dc}{dx} - \frac{\partial \left(\frac{dc}{dx}\right)}{\partial x} \right) \right] dx = D \frac{d^2c}{dx^2} \cdot dx$$

o sea en moles $D \frac{d^2c/dx^2}{2} dx$ moles de CrO_4Ag_2 si la concentración de cromato es suficiente.

Si los gérmenes están uniformemente dispersos a través del medio, cada uno crecerá a velocidad igual a:

(III) $$\frac{dh}{dt} = K S \left[f(C - Co) \right]$$, donde C - Co = sobresaturación de CrO_4Ag_2.

El crecimiento total: $n K S \left[f(C - Co) \right]$, siendo n la densidad de gérmenes y C la concentración de CrO_4Ag_2 en equilibrio no estable en términos de concentración equivalente de NO_3Ag generado por NO_3Ag_2 que entra.

El límite de formación de bandas lo dá la condición de que la velocidad de crecimiento de cristal sea igual a la

/....

velocidad de difusión de NO_3Ag en la sección

$$n\ K\ S\ \left[f\left(C - Co\right)\right] = D\ \frac{d^2c/dx^2}{2}$$, o tambien

(IV)
$$\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{2\,n\,K\,S}{D}\ f\left(C - Co\right)$$

Van Hook toma $f\left(C - Co\right) = \left(C - Co\right)^{\alpha}$ y resuelve la ecuación (IV) empíricamente, usando condiciones de contorno donde $\frac{dy}{dX} = 0$ cuando $C = Co$; $C = cte.$

Solución, (V)

$$\frac{1}{(C - Co)^{\alpha}} - \frac{1}{(B - C)^{\frac{\alpha-1}{2}}} = \frac{\alpha-1}{2}\sqrt{\frac{1}{\alpha+1}\left(\frac{2\,n\,K\,S}{D}\right)X}$$

donde todo excepto n se mantiene constante.

La extinción de formación de bandas está dada por:

(VI) $n\,x_2 = cte.$

independiente de $(C - Co)$ y obtenida a partir de (IV).

Además basado en la segunda ley de Fick (39) se llega a lo siguiente; tomando modelo con reserva continua de Ag^+ y el proceso no perturbado por formación de anillos. Las condiciones iniciales serían:

$\mu = Uo$ $X = 0$ y todos los valores de t

$V = Vo$ $X > 0$ $V = 0$ $X < 0$ $t = 0$

donde u y v concentración de los iones.

Tenemos $D_1 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial u}{d\ t}$, $D_2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{\partial v}{\partial t}$

se llega a :

$$\mu = \frac{2U_c}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{X}{2D_1t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta$$

y
$$V = \frac{V_c}{\pi} \int_{\frac{X}{2D_2t}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta$$

/....

siendo β la variable de integración. El producto de sobresaturación está dado entonces por:

$$\text{(VII)} \quad P_{ss}\left[CrO_4Ag_2\right] = u^2 v = \frac{4 U_o^2 V_o}{\pi^{3/2}} \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta\right]^2 \left[\int_{\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta\right]$$

siendo P_{ss} una constante, D_1 y D_2 constantes, solo:

$$\text{(VIII)} \quad \frac{x}{\sqrt{t}} = \text{cte} \qquad \text{- ver 3.1 (II) -}$$

independiente de Uo y Vo, lo que según la citada bibliografía fué confirmado experimentalmente.

Se expresa también que no solo precipitados formados por metátesis, sino cristales formados por fusión o solventes, sólidos dejados por suspensiones coloidales, etc. cumplen con esta última relación. (40).

Otra contribución reciente basada también en las leyes de Fick, para difusión en geles, las aplica en la misma forma que para difusión en solvente, excepto que el coeficiente de difusión D para el último caso se reemplaza por:

$$D \frac{(1 - \alpha\phi)}{1 - \phi}$$, donde α = coeficiente de obstrucción (5/3 para gel formando varilla al azar)

ϕ fracción de gel desde el cual el soluto es efectivamente excluido. Todo esto se aplica a nuevas ecuaciones para tener la cantidad total de soluto entrando al gel y para la interpretación de mediciones de concentraciones en determinadas porciones.(44).

Hay también soluciones aproximadas de la ecuación de Fick, tomando como base ejemplos prácticos en buena aproximación con los cálculos numéricos más elaborados de Crank. (45) (46).

Se hace uso tambien de estas ecuaciones en el cálculo de coeficientes de difusión en sistemas de $Ca(OH)_2$

/....

en gel difundiendo CO_2 y dando anillos de precipitación periódica entre 0,006 y 0,012 M de $Ca(OH)_2$. (47).

También se ha discutido el fenómeno de Liesegang, tratándolo como un proceso difusional analizando diversos tipos de precipitaciones, según Selvinien. (48).

/....

IV PARTE EXPERIMENTAL

1 Introducción

Además de los ensayos y teorías explicados en capítulos anteriores, se han tenido en cuenta como base de nuestros trabajos, una serie de artículos donde se hace referencia a técnicas ya evolucionadas. Estas técnicas se refieren tanto a sistemas basados en el uso de soportes como otros que no utilizan ninguno.

Entre los trabajos de separación, se ha tenido en cuenta uno basado en el uso de capilares apoyados sobre papel de filtro reactivo (como soporte) con lo cual se consigue separación de metales p.ej. co o ferrocianuros, en sus fases cuali y cuantitativa. Esta técnica, según sus autores pertenece a la cromatografía de precipitación. (49). Uno de los autores del citado ejemplo ha trabajado con columnas de agargel y sulfuros metálicos, apareciendo bandas coloreadas de precipitados con posición relativa que está determinada por sus solubilidades. (50) Este método tiene relación con nuestros trabajos donde se intenta una identificación de cationes y/o aniones en mezclas y se basa en que la separación aparente de bandas resulta de una distribución reversible selectiva entre precipitado fijo (fase no movil) y los iones móviles en solución. Las técnicas de difusión allí empleadas se consideran dentro de la categoría de análisis diferenciales de migración (o migración diferencial). (51)

Relacionado con este trabajo, hay una técnica para separación parcial de ciertas mezclas de iones metálicos por difusión simple en gelatina en cajas de Petri. (52). En ese caso se realizaron mezclas de dos y tres cationes que se identificaron luego de resolver en gelatina y gel de alcohol polivinílico. Los cationes individuales difunden según Fick y se determinaron colocando la variación de distancia radial en función de la concentración iónica. Se halló que los cationes y aniones comunes pueden determinarse cuantitativamente en concentraciones entre 0,1 N y 10 N con error 1%. Siendo esta técnica relativamente nueva se aclaran conceptos sobre la migración diferencial por medio de un artículo donde se habla de la influencia del gradiente de potencial químico, flujo del solvente, etc. (53).

/....

Siguiendo los experimentos relacionados con separaciones, hay también algunos hechos sobre geles, separando iones inorgánicos que se precipitan. (54). La solución de catión se colocó en gel impregnado de precipitante, apareciendo una neta separación del catión en columna, dependiendo ésta de la concentración del precipitante. Luego se saca la columna y se hacen reacciones de identificación de los iones separados.

También trabajaron los mismos autores, con adsorbentes diversos impregnados de sal precipitante: pulpa de celulosa, sílica gel, etc. En algunos casos tuvieron anillos y zonas que recuerdan los de Liesegang. (54).

Se han estudiado también las conclusiones de un trabajo de resolución y detección de cationes por difusión diferencial en gelatina que se discutirá mas adelante. (55).

En separaciones de cationes contenidos en geles se ha venido trabajando también con tubos de centrífuga calibrados, difundiendo solución de SNa_2 y obteniendo bandas definidas de precipitación en caso de Mn^{2+} Zn^{2+} Cr^{3+}; Cu^{2+} Zn^{2+} Cr^{3+}; Cu^{2+} Cd^{2+} Cr^{3+} y Fe^{3+} Cr^{3+} Mn^{2+} . (56)

En la medición de anillos, existe entre otras técnicas la posibilidad de realizarla con un catetómetro, como se explica en el caso de gel con IO_3K y difusión de $(NO_3)_2Hg$ saturado donde se verificó la relación de Jablczynsky por ese medio. (57)

Se describen también, resultados parecidos a los obtenidos en presencia de gelatina, en trabajos hechos sin soporte, en soluciones acuosas por P. Morse. (58).

Se obtuvieron buenos resultados en trabajos con capilares realizados por Lloyd y Hnravek (3), teniendo así pequeños volúmenes de soluciones y resultados más rápidos en comparación con tubos de mayor diámetro.

<u>Experiencias realizadas. Técnicas usadas.</u>

Como introducción a este párrafo, se comentarán las diferentes técnicas empleadas así como las ventajas e inconvenientes encontrados en cada una de ellas.

/....

2.1. Sin soporte

Se han realizado una serie de ensayos de precipitación sin sistema de soporte, tal como lo comenzara a realizar Morse (50), introduciendo algunas variantes.

A) Se trabajó con placa portaobjetos y cubre colocando una gota de cada reactivo cercana una a la otra, apoyando el cubre y soltándolo para que caiga solo. Se obtiene en general una línea de precipitación bien definida, pero irregular; no dió anillos con los sistemas elegidos. Con esta primera técnica se hicieron los siguientes ensayos:

Series Nº 9/1 y 9/2

1) SO_4Cu 25% — ozina acética : sin periodicidad.

2) $(NO_3)_2$ Mn 20% — ozina alcohólica: sin periodicidad.

3) MO_4Na_2 20% — ozina acética : obtención de precipitado sin anillos.

4) IK — Cl_2Hg , dió precipitado naranja sin anillos.

B) Trabajando con portaobjetos y observación microscópica con soluciones diluídas de cationes, se realizo la serie Nº 1 con los resultados que aparecen en la tabla I.

TABLA I

Nº	Reactante	%	Reactivo	%	Aumento (X)	Resultado
1	$(NO_3)_2Hg_2$	1%	IK	1%	230	tres zonas punteadas, tenues. Color difícil de apreciar.
2	$(NO_3)_2Pb$	0,1	IK	1	50	líneas apenas perceptibles.
					230	cristales amarillos, sin continuidad en zonas de separación.
3	$(NO_3)_2Hg_2$	0,1	IK	1	50	línea muy poco visible.
4	$(NO_3)_2Pb$	0,1	CrO_4K_2	1		igual que (2).
5	$(NO_3)_2Pb$	1	IK	1	50	zona de separación sin bordes delimitados; cristales bien coloreados.
6	$(NO_3)_2Pb$	1	CrO_4K_2	1	50	zonas separadas formadas por puntos; no muy definido el color amarillento.
7	NO_3Ag	0,1	CrO_4K_2	1	50	línea divisoria muy tenue; tres zonas no netas sino determinadas por puntos oscuros. Color indefinido.

/....

Nº	Reactante %	Reactivo %	Aumento (X)	Resultado
			230	divisoria mas definida en algunas zonas; cerca de los bordes del cubre se abre en abanico perdiendo nitidez. Color: marrón.
8	NO_3Ag 0,1	IK 1	50	color amarillo naranja neto.
9	$(NO_3)_2Pb$ 0,1	IK 1	50	ni línea, ni zona de separación definida sino cristales esparcidos.
10	Nitratos de Ag^+ y Pb^{2+} 0,1%	IK 1	50	una banda amarilla tenue, otra fuerte y la 3ª menos fuerte.
11	Idem	CrO_4K_2 1	50	1) cristales sin zona de separación; 2) haces amarillos compactos; 3) mas haces amarillos.
12	Nitratos de Ag^+ Pb^{2+} y Hg_2^{2+} 0,1%	IK 1	50	1ª banda de cristales muy chicos, luego cuatro bandas muy tenues.
13	Idem	CrO_4K_2 1	50	1ª banda, cristales aislados muy chicos; zona de cristales muy chicos con algunos muy grandes amarillos.
14	SO_4Cu 0,5	IK 0,5%	50	no hay resultado visible.
15	$(NO_3)_2Cd$ 0,1	IK 1%	50	idem (24 horas despues)
16	$(NO_3)_3Bi$ 0,5	IK 1	50	Idem
17	NO_3 de Bi^{3+} y Cd^{2+} 0,03%	IK 1%	50 y 230	muy pequeños cristales sin zonas definidas ni línea de separación determinada.
18	$(NO_3)_2Pb$, 0,1	ClK 0,1	50	cristales sueltos; zona de separación muy poco definida. Cristales en forma de aguja.
19	NO_3^- de Ag^+, Pb^{2+} y Hg_2^{2+} 0,1	ClK 0,1	50	no hay resultado visible.
20	idem	ClH 1	50	Idem
21	$(NO_3)_3Bi$, 0,1	IK 1	50	una línea divisoria.
			230	cristalitos entrecruzados, color oscuro difícil de apreciar.
22	SO_4Cu 0,5	IK 1	50	sin cristales
23	idem	CrO_4K_2 1	50	Idem

/....

Nº	Reactanto	%	Reactivo	%	Aumento (X)	Resultado
24	NO_3^- de Pb, Ag, Hg_2^{2+}	0,05%	IK	1	50	línea muy tónua formada por 2 zonas o franjas de cristales muy pequeños.
					200	línea punteada muy definida puntos de tres en fondo pequeños, color amarillo.

Como se vó desde el punto de vista de la obtención de anillos de Liesegang, para la identificación de los cationes usados, no se obtuvieron resultados satisfactorios con esta técnica microscópica.

C) Se probó también con cámara y sistema de CrO_4K_2 gel NO_3Ag dando en este caso un precipitado central y anillos concéntricos. Se modificó este método de la siguiente manera, colocamos una gota de reactivo, con el cubre encima y aplicamos una gota del otro reactivo sobre el borde dejándolo difundir hacia el interior radialmente. Este sistema dió resultado con solución de Cu al 2% y oxina acética, formándose unos 5 anillos, en corto tiempo. Se probó como variante el uso de cámara cuenta glóbulos, no dando resultados satisfactorios. Dieron también resultado positivo, con la modificación apuntada anteriormente y el uso de microscopio en 100 X, los siguientes ensayos

Tabla: II

Nº Serie	Reactivos	Concentraciones	Nº muestras	Resultado
9/3	Co^{2+} -oxina acética	20% - 0,2%	4	+
9/4	$MoO_4^{=}$ - " "	" "	2	+
9/5	$WO_4^{=}$ - " "	" "	2	+
9/11(x)	$MoO_4^{=}$ - " "	" "	1	+

(x) en pocos minutos se lograron tres bandas, que medidas con 30 X dieron el siguiente resultado:

/....

Separación		Bandas	
1ª longitud,	2 unidades	1ª ancho	4 unidades
2ª "	4 "	2ª "	17 "
3ª "	7 "	3ª "	70 "

Significa ésto que se trata de una técnica que puede tener aplicación con posibilidades de éxito.

D) Como variante se llenaron capilares de aproximadamente 1 mm. de diámetro con reactivo, colocándolo sobre portaobjetos haciendo pasar un extremo en una gota del otro reactivo contenido en un anillo de parafina para evitar su desborde.

Los ensayos se agrupan en la tabla III.

Tabla III

Nº Serie	Reactivos	Concentraciones	Nº Muestras	Resultado
9/6/1	Cu^{2+} -ox. acético	25% - 0,2%	1	17 mm. en 24 hrs.
9/6/2	idem	idem	1	25 " " " "
9/7/1	idem	idem	1	(-)
9/7/2(x)	idem	10% - 0,2	1	20 mm. en 72 hrs.
9/7/3	Mn^{2+} -ox. alcohól	20% - 0,2	1	(-)
9/10/1(xx)	Cu^{2+} -ox. acético	12,5% - 0,2	1	15 mm. en 72 hrs.
9/10/2	Cu^{2+} -ox. acético	25% - 0,2	1	(-)
9/12/1 a 11	Co^{2+} -ox. acetico	(xxx) - 0,2	11	(-)
9/13/1 a 3	Co^{2+} -ox. acético	20, 10, y 2,2 - 0,2	3	tendencia a (+)
9/14/1-2	idem	12,5 y 20 - 0,2	2	(-)
9/14/3	MoO_4^{-} - ox. acético	20% - 0,2	1	(-)
9/14/4	MO_4 ox. acético	20% - 0,2	1	(-)
9/14/5	Cu^{2+} " "	25 - 0,2	1	(-)
9/14/6	Mn^{2+} ox. alcohol	20 - 0,2	1	(-)
9/14/7	Mn^{2+} " "	20 - 0,2	1	(-)

/....

(x) espesuido aproximados: 0,5 - 0,5 - 0,5 - 0,6 - 0,5 - 0,5 - 0,8 - 0,8 - 1,0 - 1,0 - 1,0 - 1,0 - 1,0 - 1,0 - 1,0 - 1,0 - en mm.

(xx) se comienzan medidas con el lar ridorométrico, pero es muy dificultoso el recuento por estar en parte los anillos muy cercanos. Se encuentran anillos a las siguientes distancias del precipitado inicial (en unidades): hasta 1,2 unidades (muy juntos), 1,35 - 1,65 - 1,95 - 2,30 - 2,65 ..... 3,30 - 3,60 - 3,90 - 4,35 etc.

(xxx) se usaron las siguientes concentraciones de Co^{2+} 20 - 17 - 17,1 - 14 - 12,5 - 10 - 8,5 - 7 - 4,5 - 3,5 y 2.

A partir de la serie 9/13, se usaron capilares con su extremo cerrado. Además se trató de reducir el diámetro interior, para evitar posibles corrientes de convección de los líquidos, que interfieren en la precipitación periódica (se usaron de aproximadamente 0,8 mm.).

2.2. Soportes. Tanto en los trabajos realizados con reactivos inorgánicos como en los realizados con oxina se usaron también técnicas donde intervienen soportes. Se usaron los siguientes: gelatina en polvo y en escamas, lavadas y sin lavar, además de variedades de diferentes viscosidades en agua y carboxi metil celulosa.

El resultado mejor se tuvo con gelatina en polvo lavada (sin tener en cuenta el sistema de precipitación en que se usó).

Dentro de este tema se estudiaron muestras de gelatinas, eligiendo finalmente una variedad para uso bacteriológico (Gelatina Difco) con las siguientes características:

Cenizas 2%

Agua 1%

Cloruros(como ClNa) -0,5%

Al realizar cada ensayo se lava esta gelatina original con unos 0,5 lt. de agua destilada por cada gramo. Debido a los problemas que se presentaron por congulación de las soluciones de gelatina, se estudió el rango de trabajo con el reactivo incorporado.

/....

Los resultados fueron (para oxina incorporada):

I) gel 3% con oxina alcohólica al 0,2%, pH inicial 6,5. Rango de trabajo, sin coagulación 2 > X < 10 unidades de pH.

II) gel 3% con oxina acética (variadas concentraciones); pH inicial : 4,5 Ambito de trabajo sin coagulación, 4,5 > X < 10,5 unidades de pH.

Para obtener las variaciones de pH requeridas se usaron soluciones de NaOH y NO_3H al 1%.

Se realizaron dos ensayos usando papel de filtro como soporte, con $(NO_3)_2$ Cu al 2% y oxina acética, apareciendo además del precipitado central la formación de una primera banda.

Dejando de lado esta última técnica, nuestro trabajo se intensificó en el ámbito de los ensayos con gelatina como soporte.

Abarcó el uso de tubos cerrados en su extremo inferior, los mismos abiertos, tubos capilares de variado diámetro y técnicas de centrifugación.

Se insistió en el trabajo con capilares por la sencillez de la operación y el menor tiempo transcurrido en el desarrollo de la precipitación periódica.

A continuación se describe cada técnica usada.

<u>Tubos Comunes</u>. a) Cerrados: se trata de tubos de unos 5 mm. de diámetro, 10 cm. de largo, en los cuales se agregó la solución de gelatina con reactivo interno, solidificando luego la misma. A continuación se agregan 1 ó 2 gotas de la solución de ión externo, tapando con algodón y dejando difundir.

b) <u>abiertos</u>: Se trata de la misma técnica, pero empleando tubos abiertos en su extremo inferior. Son por supuesto más difíciles de manejar y cualquier variación de temperatura que afecte a la gelatina fundiéndola se hace mas evidente que en el caso anterior pues se derrama el contenido.

c) <u>tubos capilares</u>: se trabajó primeramente con capilares finos de aproximadamente 0,5 mm. de diámetro, resultando dificultoso su uso en el caso de realizar mediciones, a causa de las diferencias existentes en sus diámetros, lo que afectaba lógicamente las distancias entre anillos.

/....

Finalmente se llegó a adoptar el siguiente procedimiento:

1) Capilares: tubos tipo termómetro de 1 mm. de diámetro, bien paralelos, de unos 10 cm. de largo. En cada preparación se lavan perfectamente primero con detergente, luego mezcla sulfocrómica caliente y finalmente agua destilada.

2) Tubos para las soluciones de 7,5 cm. de largo y 1 cm. de diámetro, en los cuales se colocan 6 gotas de las soluciones a ensayar. A la temperatura ambiente en que se realizó el trabajo, representan 0,26 cm^3. de solución. Una vez individualizados los respectivos ensayos, se introducen en la heladera para evitar el contacto de solución fría de gelatina sólida con la solución a temperatura ambiente (aprox. 20°C.), lo que muchas veces provocó la disolución de aquélla.

3) Llenado de capilares: una vez perfectamente limpios y secos, se llenan por succión hasta 2/3 de su altura con la solución de gelatina - reactivo líquido, tapando luego el extremo superior con parafina y sellando el inferior de igual manera. Si no se cierra en su parte superior, a veces a causa del peso de la columna de líquido, se abre el cierre inferior, derramándose el reactivo. Cuando comienza a enfriarse la solución, debe retirarse el tapón superior de parafina, para evitar que por enfriamiento se contraiga la parte inferior de gelatina - reactivo, lo que formaría una cámara de aire que luego impida la observación del líquido en estudio a través del capilar.

Así una vez retirado ese tapón, se colocan todos los capilares en agua y hielo, hasta que la solución de gel - reactivos se ha endurecido convenientemente.

Una vez logrado ésto, se quita el tapón inferior de parafina, verificando si la columna interna de gel - reactivo queda bien al ras con los bordes del capilar. Si es así se introduce ésto en el tubo mayor conteniendo la solución en ensayo, cerrando con tapón de algodón para evitar que el capilar se mueva alterando la formación de los anillos.

Estos tubos con sus capilares se colocan en gradillas dentro de la heladera (a aprox. 15°C.) conteniendo su posición vertical, excepto en los ensayos especiales realizados a distintos ángulos.

/....

En el momento de ser introducidos en la holadera, comienza a tomarse el tiempo durante el cual transcurrirá el ensayo.

Según se desprende de lo expresado, toda la serie de trabajos realizados según esta técnica, fueron hechos en la oscuridad, pudiendo decir que la luz no ha influído en los mismos mas que en el corto tiempo necesario para cada medición.

3 Experiencias realizadas con reactivos orgánicos (8-hidroxi-quinolina).

Como parte básica de nuestro trabajo, se realizaron una serie de ensayos basados en reacciones de precipitación de diversos cationes con 8-hidroxiquinolina, explicándose en nuestra introducción las razones para dicha elección.

En los siguientes párrafos se dan las condiciones límite de precipitación de los cationes estudiados según los distintos autores, así como la descripción de los ensayos previos realizados.

3.1 Precipitación de los cationes estudiados.

El ámbito de precipitación de los distintos cationes estudiados, es de suma importancia pues en muchos casos indicó la imposibilidad de obtención de precipitación completa por incompatibilidad con los ámbitos de trabajo de nuestras soluciones de gelatinas. (ver párrafo 4.2.2.)

Por otra parte nos interesó desde un principio la posibilidad de poder resolver problemas de mezclas de cationes, basándonos en sus distintos pH de precipitación.

A continuación se transcribe una lista de los pH de precipitación de los cationes estudiados, con la indicación de la bibliografía consultada al efecto. Se agrega el tipo de compuesto que se obtiene en cada caso.

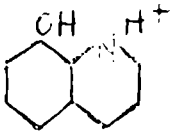
/....

Tabla IV

Elemento		Rango de precipitación (65)	Oxinato (66)	Composición del Oxinato (66) (67)
Grupo IV				
	Magnesio	8,2 - > 13	9,4 - 12,7	$Mg(Ox)_2 \cdot 2H_2O$
	Calcio	9,2 - > 13		
Grupo III				
	Aluminio	4,2 - 9,0		$Al(Ox)_3$
	Hierro	2,0 - 12		$Fe(Ox)_3$ negro verdoso
	Manganeso	9,0 - 12	5,[illegible] - 10	$Mn(Ox)_2 \cdot 2H_2O$ pardo
	Zinc	4,4 - > 13	4,6 - 13,4	$Zn(Ox)_2 \cdot 2H_2O$
	Cobalto	4,2 - 11,6	4,3 - 14,5	$Co(Ox)_2 \cdot 2H_2O$
	Níquel	4,6 - 10,0	4,3 - 14,6	$Ni(Ox)_2 \cdot 2H_2O$
	Cromo	$NaOH + CH_3COONH_4$		$Cr(Ox)_3$ Verdoso amarillo
	Uranio	4,2 - 7,0		$UO_2(Ox)_2\ C_7H_7OH$ naranja
Grupo II				
	Cobre	2,7 - > 13	5,3 - 14,6	$Cu(Ox)_2$
	Plomo	8,7 - 12,3		$Pb(Ox)_2$
	Cadmio	5,4 - > 13		$Cd(Ox)_2 \cdot 2H_2O$
	Bismuto	4,8 - 10,5		$Bi(C_9H_6ON)_3 \cdot H_2O$
	Molibdeno	3,6 - 7,3	3,6 - 7,3	$Mo_2O_3(OH)_2\ Ox_4$
	Wolfram	5 - 5,7	5 - 5,7	$WO_2\ Ox_2$

[illegible] de gran importancia, como se vió el control del pH de las soluciones reaccionantes, como base en [illegible] de ensayos realizados en los extremos de estos límites de precipitación. Debido a que se toma a la oxina como un anfolito, y por trabajar casi siempre en medio básico, se encuentra presente en mayor proporción el ión O-8 hidroxiquinolato, en nuestros ensayos. (67)

/....



8-hidroxiquinolinio

Además se considera que en soluciones de ácido-acetato, hay precipitación completa en los siguientes casos: molibdeno, wolfram, uranio, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, aluminio, cadmio y bismuto. En los otros casos la precipitación es incompleta (manganeso, cromo, etc.) (38). Los mismos autores consideran que no hay precipitado en soluciones de ácido minerales, pH < 1.

.3.2. Ensayos Previos

Como primera parte de nuestros trabajos sobre oxinatos metálicos, se realizaron una extensa serie de pruebas, clasificadas en series donde se utilizaron diferentes técnicas, tratando de obtener las mejores condiciones de formación de cristales.

Entre dichos ensayos figuraron varios realizados en tubos (abiertos y cerrados), crisoles y capilares de distintos diámetros. Las técnicas utilizadas fueron descriptas en el párrafo 4.2.2., incluyendo todas ellas sistemas basados en el uso de soporte, específicamente, gelatina. El estudio de dicho soporte se discute en el mismo párrafo.

En nuestros ensayos previos, se estudiaron los oxinatos obtenidos con: magnesio, aluminio, hierro, manganeso, zinc, cobalto, níquel, cobre, cadmio, bismuto, molibdeno y wolfram.

A continuación se resumen los distintos ensayos realizados en cada caso, viéndose en primer lugar los relativos a cationes individuales y luego algunas mezclas realizadas.

/....

4.3.
2.1. Ensayos sobre cationes individuales

Magnesio. Se precipita como oxinato entre 8,2 y > 13 unidades de pH (65) según Flock, Ward (en 66) entre 9,4 y 12,7.

Los ensayos 8 y 9 de la serie 4/1 realizados en tubos con reactivo interno de la siguiente composición: gelatina 3%, oxina alcohólica 0,2%, con reactivo externo Cl_2Mg al 15%, dieron resultado indefinido, pues a las 96 hrs. se aprecia la presencia de dos posibles anillos no bien definidos.

Aluminio. Ambito de precipitación como oxinato: entre 4,2 y 9,8 unidades de pH (65). Se realizaron dos ensayos (3/3/1 y 3/3/2) con tubos conteniendo gelatina 3%, oxina alcohólica 0,2% y difundiendo $(SO_4)_3Al_2$ al 20 y 10% (pH 3,5), no lográndose precipitación a las 18 hrs.

Hierro. La precipitación como oxinato, se logra entre 4,8 y 12 unidades de pH (65). Se realizó el ensayo 11/5/3 con tubo lleno con gelatina 4%, oxina acética 1,5% (pH 5.0), difundiendo $(NO_3)_3Fe$ al 0,7% con resultado negativo.

Zinc. Su ámbito de precipitación como oxinato está entre pH 4,4 a > 13 (65), o desde 4,6 a 13,4 (66). Se realizaron 3 ensayos en tubos: 6/1/5 con gelatina 3% y oxina alcohólica al 0,2% ; 6/3/3 idem en buffer $CH_3COONa - CH_3COOH$ (pH. 6,5) y 8/1/6 con gel 3%, oxina acética 0,2% (pH : 4,5) difundiendo $(NO_3)_2Zn$ al 20% en todos ellos. El resultado fué negativo, sin haberse obtenido precipitación.

Cadmio. Se precipita como oxinato dentro de los pH 5,4 a > 13 (65). Los tres ensayos realizados son equivalentes a los vistos para Zn, es decir 6/1/4 , 6/3/6 y 8/1/9 respectivamente con oxina alcohólica, presencia de buffer y oxina acética. Se difundió $(NO_3)_2Cd$ al 20%, no lográndose precipitación adecuada.

Bismuto. Precipitable como oxinato dentro del ámbito de 4,8 a 10,5 unidades de pH. (65). Los tres ensayos realizados en tubos, guardan la misma relación con los de Zn y Cd, haciéndose difundir $(NO_3)_3Bi$ al 20%, obteniéndose solo un resultado algo dudoso en el caso de solución con buffer, pues en los otros dos casos no hubo siquiera precipitado.

/....

M A N G A N E S O

Precipitación como oxinato entre 5,0 y 10 unidades de pH (65) (66). Los resultados se ven en la siguiente tabla.

Tabla V

Serie	Sistema: Interno	Sistema: Externo	Método	Resultado	Observaciones
3/3/3	Gel.2%; Ox.Ac. 0,2%	SO_4Mn 20%	Tubo	+	20 h. 10 a.
					40 15
					60 16
					170 18
3/10/1	" " "	SO_4Mn 20%	"	+	h. 20-30-60-110 a. 9-15-16-19
3/11/1	" " "	" "	Cmp.	+	8 h. 4 a.
4/1/12/13	" " "	" "	Tubo	+	98 h. 4 a.; K: 1,13
4/1/14/15	" " "	" "	"	+	h.25-48-96-217 a. 5-10-13-15 K = 1,13
5/2/7	" " "	$(NO_3)_2Mn$ "	"	-	Dif.
5/2/8	" " 0,1%	" "	"	-	"
5/2/9	" " 0,15%	" "	"	-	"
5/2/10	" " 0,3%	" "	"	-	"
5/3/1	" oscamns 3% Ox.ac. 0,2%	" "	"	±	48 h. 12 a.
5/3/2	" polvo " " "	" "	"	±	"
5/3/3	" oscamns lavados " "	" "	"	±	" 3 "
5/4/1	" polvo sin lavar " "	" "	"		anillos rotos
5/4/2	" oscamn sin lavar " "	" "	"	-	" "
5/4/3	" polvo sin lavar filtrado " "	" "	"	-	
5/5/1	" polvo sin lavar " "	" "	"	±	12 a.
5/5/2	" oscamns 3% Ox.Ac. 0,3%	" "	"	-	-
5/5/3	" polvo lavado	" "	"	+	48 h. 5-6 a.

/....

Serie	Sistema		Metodo	Resultado	Observaciones
	Interno	Externo			
5/6/1	gel. 3 [illegible]	$(NO_3)_2Mn$ 20%	Cap.	+	18 h. 4 a.
5/7/1-2	"	" " "	Tubo	+	24 h. 5-6 a.
6/1/2	" " Ox.olc. 0,2%	" " "	"	+	190 h. 12 a.
6/2/A	" " "	" " "	"	±	deformados
6/2/B	" " "	" " 15%	"	±	"
6/2/C	" " "	" " 15%	"	+	168 h. 8 a.
6/2/D	" " "	" " 10%	"	+	" 6-7 a.
6/2/E	" " "	" " 5%	"	+	" 7 a.
6/3/1	Idem + Buffer pH: 6,9%	" " 20%	"	-	precipitado
7/1/1-4	gel.3%; $(NO_3)_2Mn$ 0,2%	Ox.olc. 1%	"	-	evaporacion
7/2/A	" 3%; Ox. olc. "	$(NO_3)_2Mn$ 20%	T.ab.	+	72 h. errores 6-7
7/3/1	" " " " "	" "	Cap.	+	h. 50-80-128 a. 5-6-8
7/4/1	" " " " "	" "	T.ab.	+	128 h. 5 a.
8/1/1	" " Ox.act. "	" "	"	-	-
8/4/1	" " Ox.olc. "	" "	Cap.	-	-
8/4/2	" " " "	" 10%	"	-	-

<u>Observaciones</u>: h. - horas; a - anillos; K - constante de espaciado, según (ver ecuación III); Cap. - capilar; T.ab. - tubo abierto.

Los mejores resultados obtenidos fueron:

Oxido oleico al 0,2% : SO_4Mn 30% en cubo grueso y capilar.

$(NO_3)_2Mn$ 20 - 15 - 10 y 5% en tubos y capilares.

Siempre con gelatina en polvo, lavada y en un 3%.

No dió resultado ni la oxina acética (0,2%), ni el sistema inverso (ensayos 7/1/1-4), ni la precipitación en presencia de solución buffer (6/3/1).

/....

C O B A L T O

Precipitación como Oxinato entre 4,2 y 11,6 unidades de pH (65); 4,3 y 14,5 (Flook, Ward en 66).

Tabla VI

Serie	Sistema: Interno	Sistema: Externo	Método	Resultado	Observaciones
3/5/1-2	gel.3%; ox.ale. 0,2%	SO_4Co 20%	Tubo	+	muy juntos.
6/1/1	" " "	$(NO_3)_2Co$ "	"	-	precipitado
6/2/F	" " "	" 15%	"	-	"
6/2/G	" " "	" 15%	"	-	"
6/2/H	" " "	" 10%	"	-	"
6/2/I	" " "	" 5%	"	-	"
6/3/5	Idem + buffer; pH 6,5	" 20%	"	-	"
7/4/3	gel.3%; Ox.ale. 0,2%	" "	T.ab.	+	30 s. en > 20 d. K = 1,6
8/1/5	" ; Ox.acét. "	" "	"	-	precipitado.
10/1/5-6	gel.2,4% ; Co = 0,64 %	Ox.acét. 11%	Cap.	+	64 h. 2 s. 136 h. 4 s. 160 h. 5 s. K: 1,36
10/2/5-6	" "	" 11%	T.ab.	+	56 h. 2 s. 80 h. 2 s. 128 h. 3 s. 152 h. 4 s.
10/3/3	" "	" 9%	"	+	24 h. 2 s.
10/3/4	" "	" 7%	"	+	48 h. 5 s.
10/4/1-4	" "	" 5%	Cap.	-	-
10/6/2	" "	" 9,3%	"	+	24 h. 3 s.
11/1	gel.3%; Ox.acét. 1%	$Co(NO_3)_2$ 0,64%	"	-	-
11/2/1	gel.4%; Ox.acét. 1,5% pH : 5	" "	"	-	-
13/2/3	gel.3% ; Ox.ale. 0,4%	" 20%	"	-	tendencia a formar anillos.
13/7/1-2	" " 0,1%	$(NO_3)_2Co$ "		+	50 h. 1 s.
13/7/3-4	" " "	" 10%	"	+	50 h. 1 s.

/....

Serie	Sistema		Método	Resultado	Observaciones
	Interno	Externo			
13/7/5-6	Gel.3%; Ox.alc. 0,1%	$(NO_3)_2Co$ 20%	Cap	–	[illegible] h. [illegible] a.
13/8/1-2	" " "	Cl_2 Co 10%		-	precipitado
13/8/3-4	" " "	" 10%		-	"
13/8/5-6	" " "	$(NO_3)_2$ Co. 20%		-	"
13/8/7-8	" " "	" 10%		-	"

Valen las mismas observaciones que para la Tabla V.

Los mejores resultados obtenidos son:

1) <u>Oxina alcohólica 0,2 - 0,1%</u> :- Sólo se tienen anillos muy juntos con SO_4Co al 20%; con $(NO_3)_2$ Co a igual concentración tardan mucho en aparecer (20 días) lo que ilustra una reacción lentísima, confirmado en parte en los ensayos 13/7/1-2-3-4 con Oxina 0,1%

2) <u>Oxina acética</u> (11-8 y 7-8):- Se tuvieron mucho mejores resultados con este reactivo y además con clima invernal y baja concentración de Co (0,64%) como Nitrato.

/....

N I Q U E L

Su ámbito de precipitación como Oxinato está entre 4,6 y 10 unidades de pH (65); y entre 4,3 y 14,6 según Flock, Ward citados en (66).

Tabla VII

Serie	Sistema		Método	Resultado	Observaciones
	Interno	Externo			
4/1/10-11	Gel.3%; Ox.alc. 0,2% (pH: 6.0)	SO_4Ni 9,0%	Tubo	(-)	96 h. difusión (banda gris)
6/1/3	gel.3%; Ox.alc. "	$(NO_3)_2Ni$ 20%	"	+	120 h. 1 a.
6/3/3	idem + buffer CH_3COOH - CH_3COONa (pH 6,5)	idem 20%	"	-	53 h. solo difusión
7/4/5	gel.(polvo lavado) 2% Ox. alc. 0,2%	$(NO_3)_2Ni$ 20%	T.ab.	±	anillos deformados.
8/1/7	gel.3%; Ox. acet. 0,2%; (pH : 4,5)	" "	"	-	55 h. solo difusión.
8/2/6	gel. 2,7%; Ox. 0,2%; ClNa 0,02%	" "	"	-	72 h. sólo difusión.

Observaciones:- ver tabla V.

El mejor resultado se tuvo con gel. 3%, oxina alcohólica 0,2% y $(NO_3)_2Ni$ al 20% en sistema directo, pero los anillos se manifiestan como de lenta aparición (tal como el cobalto).-

/....

C O B R E

Precipitación como Oxinato entre 2,7 y > 13 unidades de pH (65) y entre 5,3 y 14,6 según Flock, cord en (66).

Tabla VIII

Serie	Sistema Interno	Sistema Externo	Método	Resultado	Observaciones
3/1	gel.1%; Ox. alc. 0,2%	Cl_2Cu 1%	Tubo	-	Difusión precipitado
3/2	" " "	SO_4Cu 2%	"	-	" "
3/4/1	" " "	" 12%	"	-	" "
3/4/2	" " "	" 6%	"	-	" "
3/5	" " "	" 32%	"	-	" "
3/6	" " "	" 25%	"	-	" "
3/7	" " "	" "	"	+	anillos juntos
3/8	" " "	" "	Grap.	-	-
3/9/4	Idem 3/6		Tubo	-	-
3/11/3	Idem 3/6		Drisol	±	difusión radial
4/1/1 y 2	gel.1%; Ox. alc. 0,2%	SO_4Cu 25%	Tubo	±	2 a.
4/1/3 y 4	" " "	" 12,5%	"	±	2 a.
4/1/5 y 6	" " "	" 1%	"	±	2 a.
4/1/1 y [illegible]	" " "	$(NO_3)_2Cu$ 25%	"	-	Difusión
5/1/2	" "	" 21%	"	-	"
5/1/3	" " "	" 15%	"	-	"
5/1/4	" " "	" 10%	"	-	"
5/1/5	" " "	" 6%	"	-	"
5/1/9	" ; $(NO_3)_2$ Cu 25%	Ox.alc. 0,1%	"	-	"
5/1/10	" " "	" 0,5%	"	-	"
5/1/11	" " "	" 0,3%	"	-	"
6/1/7	Idem 5/1/1 y 7		"	-	precipitado continuo.
6/3/7	gel.1%; Ox.alc. 0,2% + buffer pH 6,5	$(NO_3)_2$ Cu. 2%	Tubo	-	" "

/....

Serie	Sistema		Método	Resultado	Observaciones
	Interno	Externo			
7/4/4	Idem 5/1/ 1 y 7		T.ab.	-	
8/1/4	gol.3%; Ox. acet.	$(NO_3)_2Cu$ 2%	"	-	precipitado
8/2/5	gol.3%; Ox.acet.; Ellin. 0,02%	" "	"	-	"
10/1/1 y 2	gol.1,4%; $(NO_3)_2Cu$ 0,2%	Ox.acét. 11%	Sup.	-	"
10/2/1 y 2	" "	" 11%	Ab.	-	"
10/3/1	" " 0,64%	" 9%	"	-	"
10/3/2	" " 0,64	" 7%	"	-	"
10/6/1	" " "	" 0,3%	Sup.	-	"
13/5/1-2	gol.3%; Ox. alc. 0,2%	SO_4Cu 2%	"	-	"
13/5/3-4	" " "	" 1,5%	"	+	deformados
13/5/5-6	" " "	$(NO_3)_2Cu$ 20%	"	-	precipitado
13/5/7-8	" " "	" 10%	"	-	"
13/6/1-2-3-4-5	" " 0,13%	SO_4Cu 25%	"	-	"
13/6/6, 9, 10, 11 y 12	" " "	$(NO_3)_2Cu$ 20%	"	-	"
13/6/13-14 y 15	" " "	" 10%	"	-	"

Observaciones: ver tabla V.

Con gelatina al 3% ; Oxina alcohólica al 0,5% se tuvieron resultados alentadores con SO_4Cu al 25%, pero los anillos aparecen extremadamente juntos pareciendo precipitado continuo.

/....

M O L I B D A T O

Precipitación con Oxinato entre 3,6 y 7,3 unidades de pH (65) (66)

Tabla IX

Serie	Sistema Interno	Sistema Externo	Método	Resultado	Observaciones
6/2/1 a 5	gel.3%, Ox. alc. 0,2%	20%	Tubo	+	10 m. a 168 h.
6/3/2	Idem + buffer; pH 6,5%	20%	"	-	precipitado
7/3/4	gel.3%; Ox.alc. 0,2%	10%	Cap.	-	"
7/4/2	Idem 6/2/1-5		T.ab.	-	"
7/4/2	" 7/3/4		"	-	"
9/2/1	gel.3%; Ox. acét. 0,[illegible]	[illegible]	"	-	"
9/4/4	" " " Clna 0,02%	20%	"	-	"
10/1/1-3	gel.3% + Mo 0,6%	Ox.acet. 11%	Cap.	-	"
10/2/1-3	" "	"	T.ab.	+	15 m. en 120 h.
10/3/5	"	" 9%	"	-	precipitado
10/3/6	" "	" 7	"	-	"
10/6/5	"	[illegible],3	Cap.	+	30 m. en 24 h.
11/1/1	gel.4%; Ox.acet. 1,5% pH 5,0	Mo 0,6%	"	-	-

Observaciones: ver Tabla V

Con sistema de precipitación directo, hay buenas posibilidades con gelatina 3%, orina alcohólica 0,4% y reactivo al 20%.

Usando sistema inverso, se consiguen buenos anillos con gel. 3%, molibdato 0,6% y líquido orina acética al 11 y [illegible],3% en tubo abierto y capilar.

/....

M O L F R A M A T O

Un índice de precipitación con sulfuro está entre 5 y 5,7 unidades de pH. (65) (66)

e utilizó solución de $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ al 20%

Tabla X

Serie	Sistema		Metodo	Resultado	Observaciones
	Interno	Externo			
6/1/0-10	gel.3%; Ox.oct. 0,2% Buffer CH_3COOH - CH_3COONa pH 6,5	WO_4Na_2 20% pH: 1,0	Tubo	-	50 h. solo difusión
6/1/3	gel.4%; Ox.oct. 0,2% pH 4,5	WO_4Na_2 20%	T.ab.	-	55 h. solo difusión
6/2/3	gel.3,3%; Ox.oct. 0,2	WO_4Na_2 20%	"	-	72 h. 1 banda roja.
6/2/4	gel.4,7%; Ox.oct. 0,24%; Cl.n. 0,02%	WO_4Na_2 20%	"	-	72 h. 1 banda roja.
10/1/3-4	gel.2,4%; WO_4Na_2 0,7%	Ox.oct. 11%	Cap.	-	136 h. solo difusió
10/2/[illegible]	gel.[illegible]%; WO_4Na_2 0,7%	Ox.octic. 11%	T.ab.	-	sin precipitado

Observaciones: Ver tabla V.

Ensayos previos con resinas de cationes

Continuando con los trabajos previos se realizaron algunos ensayos con resinas de cationes y varios métodos para producir la precipitación posible.

El motivo de este tipo de ensayo, es tener la posibilidad de identificar algunos o todos los cationes componentes de la resina. Esto podría realizarse, si se encontrara alguna característica distintiva en los diferentes ensayos estudiados, como ser color del precipitado, relación de espesores, grosor y tipo de anillos, etc.

/....

Se estudiaron así las mezclas siguientes: Mn^2 /Co^2 ; Cu^2 /Mg^2 ; Mn^2 /Mo^6 ; Mn^2 /Cu^2 ; Mn^2 /Ni^2 ; Cu^2 /Co^2 ; Mo^6 /Co^2 .

Tabla XI

Serie	Sistema		Método	Resultado	Observaciones
	Interno	Externo			
3/11/2	Ox.alc. 0,2% ; gol.3%	SO_4Mn - SO_4Co 10/10 %	Tubo (1)	+	24 h. 5 a. 49 h. 6 a. 79 h. 13 a.
4/1/7	Idem	SO_4Cu - Cl_2Mg 10/4	"	Indef.	2 a. indefinidos
8/4/3	"	$(NO_3)_2Mn$ - Molibdato; 10/10%	Cap.	(-)	
8/4/4	"	$(NO_3)_2Mn$ - $(NO_3)_2Co$; 10/10 %	"	(-)	
8/4/5	"	$(NO_3)_2Mn$ - $(NO_3)_2Cu$; 10/12,5%	"	+	80 h. 14 a.
8/4/6	"	$(NO_3)_2Mn$ - $(NO_3)_2Ni$; 10/10	"	(-)	
10/7/1	Ox.acét. 9,3%	$(NO_3)_2Cu$ - $(NO_3)_2Co$; 0,4/0,32	"	(-)	
10/7/2	" "	$(NO_3)_2Co$; Molibdato de amonio 0,32/0,32	"	(-)	

Observaciones: Ver tabla V.

/....

3. Comentarios sobre los ensayos previos.

En cuanto a los trabajos se re cationes solos, podemos decir que sólo algunos de ellos muestran buenas posibilidades para experimentar.

Manganoso: Puede trabajarse en sistema directo con oxina alcohólica al 0,2 en gelatina al 3% (en polvo y lavada, lo que se sugiere para todos los demás ensayos) (1)-(2).

Cobalto: Con igual sistema y reactivos que el anterior; lo mas notable es el tiempo que tardan en aparecer los anillos.

La Oxina acética (alrededor de 10%) y el sistema inverso parecen ser mejores condiciones para la aparición de periodicidad.

Níquel: Con oxina alcohólica, se ven resultados similares a los de cobalto.

Cobre: Gelatina al 3% y Oxina alcohólica 0,2% dan buenos resultados con anillos sumamente juntos.

Bismuto: Hay tendencia positiva en sistema similar al anterior, en presencia de solución buffer de acético-acetato (pH 6,5).

Molibdeno: Hay buenas posibilidades con gelatina 3%, Oxina alcohólica 0,2% en precipitación directa y con Molibdato de amonio al 20%. También el sistema inverso, con Molibdato al 1% y Oxina acética al 10% da buenos resultados.

Magnesio, Aluminio, Hierro $^{(3+)}$, Zinc, Cadmio y Wolframato: No se obtuvieron resultados positivos, con los sistemas usados en este esquema previo. No obstante se incluirán en el trabajo final, en las mismas condiciones de trabajo que se elegirán para los demás cationes.

Mezclas

Dentro de estos trabajos, solo podemos distinguir dos resultados positivos, de aparición de anillos típicos de oxinato manganoso en mezclas con cobalto y cobre (ensayos 3/11/2 y 8/4/5, Tabla XI).

/....

4.3 Ensayos definitivos. Trabajos con capilares

Tomando como base los ensayos previos detallados en el párrafo 4.3.2, se programaron y llevaron a cabo los ensayos definitivos que se comentan mas adelante.

Como lineamiento general del trabajo, se ha tratado de identificar, por la conformación de los anillos, los oxinatos de los metales estudiados, primero por separado y luego en mezclas. Además se ha extendido el estudio realizado tratando de obtener de estos ensayos una orientación semicuantitativa lo que se aplicó en el caso de Manganeso y Molibdeno.

Para llegar a standardizar los ensayos definitivos, debió estudiarse la mejor manera de obtener datos reproducibles. Por tal motivo se ha elegido el método ya descripto en la sección 4.2.2 c) donde se habla del ensayo con capilares. Este sistema de trabajo, así metodizado, permite realizar los ensayos con comodidad y relativa sencillez.

Lo comentado al aplicar el citado método, vale para todos los trabajos realizados en esta segunda parte, y se basa en los siguientes puntos:

a) trabajo en ausencia de luz; se consigue colocando los capilares en heladera.

b) temperatura constante. Los trabajos se han realizado manteniendo una temperatura entre 15 - 2ºC, para uniformar los resultados. Esto es imprescindible pues en los trabajos previos se anotaron variaciones de comportamiento como también se comenta en la bibliografía (1) (4).

c) equipo utilizado: los capilares se llenan siempre hasta la misma altura y su preparación se hace siempre en igual forma, según 4.2.2.

Cationes estudiados individualmente. Aplicaciones semicuantitativas (caso de manganeso y molibdeno)

Aplicando las técnicas ya comentadas, se han estudiado la aparición de anillos de Liesegang en diversos oxinatos metálicos. Los oxinatos correspondientes se obtienen por precipitación dentro de los capilares con solución de gelatina al 3% con oxina disuelta en alcohol etílico en una concentración de 0,1%.

/....

El hecho de haber standardizado completamente el método, hace que los ensayos se hagan comparables entre sí.

Se estudian las periodicidades que se presentan en los orinetos de Ca^{2+}, Al^{3+} UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{6+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Mo^{6+}, W^{6+}.

Además se estudian las posibilidades semicuantitativas en el caso de Mn y Mo. Se divide el presente estudio en la siguiente forma:

A) Calcio, cromo férrico, uranilo, plomo y volframio.

B) Cobre, cobalto, aluminio, zinc, cadmio y níquel.

C) Manganeso

D) Molibdeno.

A) <u>Calcio, cromo, hierro, uranio, plomo y volframio</u>

En distintos ensayos, estos metales en forma de orinetos, han resultado ser Lieberman negativos en las condiciones standard que se han usado para todo el grupo de orinetos.

Se usaron las siguientes soluciones:

	P M	%	Catión g/L	pH solución acuosa
$Cl_2Ca\ 2H_2O$	143	10	27	4.5
$(NO_3)_3Cr\ 9H_2O$	400	10	13	3.0
$(NO_3)_3Fe\ 6H_2O$	350	10	16	2.0
$(NO_3)_2UO_2\ 6H_2O$	502	10	UO_2^{2+} : 53	2.0
$(CH_3COO)_2\ Pb$	325	10	63	
$WO_4Na_2\ 2H_2O$	330	20	$WO_4^{=}$ 151	9.0

/....

Tabla XII

El estudio de estos cationes se encró en las series Nros. 43, 63 y 55 que se agrupan en las siguientes tablas, para su mejor comprensión.

Serie 43	Calcio	Cromo	Hierro	Uranilo	Plomo
% sal	5	5	5	5	5
g/lt	13,5	6,5	8	26,5	32
pH	6,0	3,5	1,5	2,0	6,5
Resultado (hrs.:1-16 y 20)	solo ppdo.	solo p.do.	difus.	solo ppdo.	sin ppdo.

Tabla XIII

Serie 63 Precipitación realizada con Oxina 0,1% en presencia de buffer de acético/acetato a pH 5.0

	Uranilo	Plomo	Wolframato
% sal	5	5	5
g/lt.	UO_2^{2+} : 26,5	Pb^{2+} : 32	WO_4^{2-} 38
Resultado horas 19 y 43	solo p.do.	sin p.do.	sin p.do.

Tabla XIV

Wolframios.

Serie Nº	43	55	55	55	55	55
Concentraciones %	5	20	5	2	1	0.5
WO_4^{2-} g/lt.	38	151	38	15	7,5	3,8
pH	8					
Horas	1-16-20	17-24	17-24	17-24	17-24	17-24
Resultado	solo dif.	s.dif.	s.dif.	s.dif.	s.dif.	s.dif.

/....

Tabla XV

B) Cobre, cobalto, aluminio, zinc, cadmio y níquel

En el presente trabajo se usaron las siguientes soluciones:

	PM	%	Catión g/lt.	pH soluc. acuosa
$SO_4Cu\ 5H_2O$	250	25	64,0	4.0
$(NO_3)_2Cu\ 3H_2O$	242	25	6.5,7	3.5
$(NO_3)_2Co\ 6H_2O$	291	20	4.0,5	5.0
$Cl_2Co\ 6H_2O$	238	20	40,5	5.5
Cl_3Al	133	10	20,3	3.0
$Ac_2Zn\ 2H_2O$	183	10	35,6	4.5
$(NO_3)_2Cd\ 4H_2O$	308	20	73	4.5
$(NO_3)_2Ni\ 6H_2O$	291	20	4.0,3	6.0

Tabla XVI

Cobre

Se estudió el comportamiento en las series 13/5, 13/6 y 21 en forma de sulfato y nitrato en las siguientes concentraciones:

Como sulfato (%): 25 - 12,5 y 5

Cu^{2+} (g/lt) : 64 32 12,8

Como nitrato (%): 20 10 5

Cu^{2+} (g/lt) 52,4 26,2 10,1

Las condiciones de ensayo fueron:

Serie	Orina alcohólica/ gal.	Temperatura ºC	Horas de ensayo
13/5	0.2 /3	6 - 10	48 - 72
13/6	0.15 /3	6 - 10	24 - 68 - 144
21	0.10 /3	15	11 - 16 - 23 - 71 - 91 y 142

/.....

Los resultados fueron:

Se obtuvo sólo precipitado contínuo, notándose solo aparición de anillos muy juntos en el ensayo Nº 8 de la serie 21 correspondiendo a SO_4Cu al 25% y a las 144 horas.

Cobalto: Se estudió en las series Nros. 13/7; 13/8; 43 y 53.

Serie 13/7

Se trabajó con $(NO_3)_2Co$ al 20, 10 y 2,5% (Co^{2+} g/lt. 40,5 - 20,25 y 5.1) con ox.an 0.1% y a temperatura de 9 a 12ºC. se obtuvo 1 anillo solamente a las 50 horas en las dos primeras concentraciones.

Serie 13/8

Se trabajó con $(NO_3)_2$ Co al 20 y 10% y con Cl_2Co al 20 y 10% (Co^{2+} g/lt. 40,5 y 20,25).

Trabajando con amina 0,1% y a bajas temperaturas (6 - 9ºC) solo se obtuvo precipitado contínuo hasta las 48 horas.

Serie 43

Con $(NO_3)_2$ Co al 5% (Co^{2+} g/lt. 10,2) y con Amina 0,1% a 17ºC, se tiene solo precipitado contínuo a las 16 y 20 horas.

Serie 53

Con amina alcohólica 0,1%, y $(NO_3)_2$ Co, a 17ºC. se tuvieron los siguientes resultados:

Tabla XVII

Nº		5	6	7	8
$(NO_3)_2$ Co %		5	1	0,5	0,1
Co^{2+} g/lt.		10.2	2,0	1,0	0,2
Horas	21	-	-	-	4 finos juntos
	26	2 finos	4 finos	4 finos	5 finos
	45	2	11	13	4 sobre fondo 4 separados

/....

El número de anillos apuntado es menor al real, pues aparecen algunos que estando tan juntos no pueden contarse con seguridad. Esta última serie se hizo conjuntamente con soluciones de níquel, apareciendo los anillos de óxido de Co bastante más finos que los de Ni. En todos los ensayos de Co los anillos aparecen sobre fondo pardo, salvo en el caso del ensayo Nº 6 en el cual se logra la aparición de 4 anillos sepia dos de un grupo de otros 4 sobre fondo. A partir de 0,1% se ha logrado esa separación, pues en las demás soluciones más concentradas ésto no se obtiene.

Aluminio

Se usó solución de Cl_3Al, entre 0.1% y a temperaturas de 15 ± 2ºC, en series numeradas 43, 61 y 67.

Los resultados (positivos todos ellos fueron los siguientes:

Anillos

Serie Nº	43 1	61 9	61 10	61 11	67 3
Cl_3Al %	5	10		1.0	5
Al^{3+} g/lt.	10.1	20.0	10.1	2.0	10.1
pH	3.5	-	-	-	-
Resultado					
1 h.	ppdo.	-	-	-	-
16 h.	4	4(x)	1(x)	1	2
20 h.	6	-	-	-	-
25 h.	-	-	-	-	4

(x) Figuran solo los anillos enteros, pues aparecen varios cortados.

La apariencia general de estos anillos, es muy fina y aparecen muy juntos no practicándose a lecturas de soluciones de espesado. No obstante son típicos y bien reconocibles. El color es pardo-amarillento.

/....

Zinc

Se usó solución de acetato de zinc; oxina alcohólica 0,1% y temperaturas 15 ± 2°C. en series numeradas 43, 61 y 67 (ensayos comparativos con Al y Cd.)

Tabla XIX

Serie		43	61	61	61	61	67
XX		3	5	6	7	8	5
Ac_2Zn		5	10	5	1	0.5	5
Zn^{2+} g/lt.		17.8	35.6	17.8	6.5	1.8	17.8
pH		6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Resultados							
Serie	1	rpdo.	-	-	-	-	-
	16	8(x)	-	-	-	-	rpdo.
	20	15(xx)	rpdo.	rpdo.	± 5	± 4	rpdo.
	25	-	-	-	-	-	rpdo.cont.

(x) Solo los que pueden contarse.

(xx) Aparecen 10 en 1 cm. de longitud.

La apariencia general, es que son anillos verdosos muy juntos, generalmente sobre fondo contínuo de color pardo más claro.

Cadmio

Los ensayos se realizaron con $(AO_3)_2$ Cd, oxina alcohólica 0,1%, temperaturas de 15 ± 2°C. y en series numeradas 43, 61 y 67 (comparativas con Al y Zn).

/....

Tabla XX

Serie Nº	43 9	61 1	61 2	61 3	67 4
$(NO_3)_2$ Cd	5	10	5	1	5
Cd^{2+} c/lt.	19	36	19	3,6	18
pH	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Resultados (horas) 1	ppdo.	-	-	-	-
16	11	20	20	12	(xx) 15
20	-	-	-	-	-
25	(x) > 12	-	-	-	(xxx) 25

(x) Mediciones: aparecen anillos a las siguientes distancias del precipitado inicial: 9,2 - 9,4 - 10,0 - 10,8 - 11,2 - 12,0 - 13,0 mm; lo que lleva a una constante de espaciado K = 1,06.

(xx) Idem: 5,0 - 5,5 - 6,3 - 7,1 - 7,8 y 8,5 dando K = 1,11

(xxx) 21 anillos aparecen sobre fondo claro y los 4 últimos ya separados.

El color de los anillos obtenidos es amarillento sucio, apareciendo bastante juntos, pero con separación mayor a los de Fe. y Al permitiendo lecturas de distancias con facilidad.

Níquel

Se trabajó con solución de nitrato, amina alcohólica 0,1% temperaturas de 15 - 20C y en series numeradas 43 y 53 (esta última comparativa con Co.).-

/....

Tabla XXI

Serie Nº	40 11	53 1	53 2	53 3	53 4
$(NO_3)_2$ Ni %	5	5	1	0,5	0,1
Ni^{2+} g/lt.	10,0	10,0	2,0	1,0	0,2
pH	6,0	-	-	-	-
Resultados					
Norma 1	ppdo.	-	-	-	-
16	"	-	-	-	-
20	"	precipitado	continuo	(muy juntos)	
26	-	5	4	3	1
45	-	10	± 10	> 3	> 3

Todos los anillos obtenidos aparecen sobre fondo pardo. El color es pardo amarillento y son algo más gruesos que los de Co, no llegando al grosor de los de Mn.

C) Manganeso

El estudio de las periodicidades correspondientes a precipitados de oxinato manganoso, abarcó una parte muy importante del presente trabajo, debido a que presenta amplias posibilidades de tipo cualitativo y semicuantitativo.

Dentro del plan, se estudiaron los siguientes temas:

I Obtención de series de anillos en variadas condiciones.

II Posición de los anillos en variadas inclinaciones de los tubos.

III Influencia del anión en la aparición de anillos.

IV Influencia de la variación de concentraciones de Mn^{2+} y estudio semicuantitativo.

V Influencia del pH de la solución difusora.

I) En las series que integran este estudio, se probó concentración de oxina alcohólica en 0,25; variadas temperaturas y la influencia del tapón superior del capilar sobre el desarrollo de anillos.

/....

Las series correspondientes fueron las Nros. 12 ; 13/1; 13/2; 13/3; 13/4; 14/1; 14/2 y 14/3, incluyendo también ensayos en centrífuga.

Los ensayos en centrífuga (serie 12/1 al 4) fueron realizados con $(NO_3)_2$ Mn al 20%, a temperatura ambiente de 27º luego de congelar la gelatina con ozina al 0,2% en tubo de centrífuga. Se probaron varias velocidades y tiempos de centrifugado, pero sin llegar a obtener más que precipitados continuos.

En las series 13/1 y 13/2 se probó idéntico sistema Mn^{2+}/ozina pero con equilibrio en heladera a bajas temperaturas (6 - 9ºC.), siendo la difusión muy lenta y apareciendo recién a las 72 horas 1 ó 2 anillos. Se comprobó esa anomalía en la serie 13/3, que siendo idéntica a las anteriores, se comenzó a 9ºC (primeras 24 hrs.) con resultados negativos, pasándola luego a 22ºC, con aparición de 6 anillos a las siguientes 24 hrs. (Concentración de $Mn(NO_3)_2$ en todos estos ensayos 20%). Finalmente ajustando la temperatura entre 15 - 20º.. se estudió la serie 13/4, que en resumen dió los siguientes datos promedios:

Sistema ensayado $(NO_3)_2$ Mn 20%, ozina 0,2%

	Tiempo (hrs.)	Nº anillos	R
R relación de	45	10	-
esperado	72	14	1,07

Las series 14/1 y 14/2, aborden ensayos con presencia de tapón superior y baja temperatura la primera, y temperatura de alrededor de 4 a 6 ºC la segunda. Se probaron sistemas de $(NO_3)_2$ Mn al 20 y 10% con ozina al 0.2 , notándose difusión muy lenta, pues aparecen de 2 a 3 anillos a las 96 hrs. y cerca de 7 a 144 hrs. En adelante no se realizan más pruebas con tapón para acelerar los ensayos.

En la serie 14/3, se ensayaron concentraciones de 20 y 10% de $(NO_3)_2$ Mn a temperaturas de 8 - 9ºC., con buena obtención de anillos, dando las siguientes relaciones de espaciado.

/....

Tabla XXII

Ensayo Nº	1	2	14	20	21
Concentración $(NO_3)_2$ Mn %	20	20	10	10	10
Relación de espaciado (tomada a las 55 hrs.)	1.06	1.09	1.10	1.10	1.08
Nº de datos promediados (últimos anillos)	6	3	2	11	6

Se verifica así que hubo cierta influencia de la concentración sobre la relación de espaciado. (ver ensayos en IV).

) Ensayos con diversas inclinaciones de los tubos (Series 31 y 38). Fotografía Nº 3

Este ensayo se programó para confirmar lo realizado por Katsurai y Milman (26), utilizando inclinaciónes no experimentadas por ellos.

El trabajo original reveló que los anillos se mantienen perpendiculares al eje del tubo aún en inclinaciones de 0, 30, 45 y 60º.

Tabla XXIII

Serie Nº		31 1	31 2	31 3	31 4	31 5	31 6	38 1	38 2
$(NO_3)_2$ Mn %		10	10	0.04	0.04	0.02	0.02	10	10
Inclinación		45º	0º	45º	0º	45º	0º	70º	85º
Horas:	16	10	10	1	1	ppdo.	ppdo.	-	-
	22	-	-	-	-	-	-	13	10
	47	-	-	4	4	3	3	17	15

En todos los casos en que se usaron tubos inclinados se comprobó que nos anillos aparecen perpendiculares al eje de los mismos.

/....

III) Influencia de distintos aniones en el número de anillos. (Series 13/5 y 21).

Los ensayos realizados se agrupan en la siguiente tabla:

Tabla XXIV

Serie	13/5	21	21	21	13/5	21	21	21	13/5	13/5	21	21	21
Nº	9-10	4	5	6	14	1	2	3	15	16	7	8	9
Concentración de Sal %	20	20	15	10	10	20	15	10	50	25	20	15	10
Anión	Cl	Cl	Cl	Cl	SO_4	SO_4	SO_4	SO_4	NO_3	NO_3	NO_3	NO_3	NO_3
(Mn^{2+}) g/lt.	56	56	42	28	25	50	37	25	95	47	38	27	19
Resultado (Horas) 16		6	5	5		7	8	3(5)			6	5	5
23		7(1)	7	7		7	8	4(4)					
48	12				3				>4	>3			
72	14	11	12	11	>8	16	16	16	>8	>3			
91		13	14	12		18	17	16			9	9	8
142		13	14	12		20	20	17					

Temperatura 15 ± 2 ºC.

IV Variación de concentraciones de Mn^{2+}.

Para mayor claridad se ha dividido este trabajo en dos partes; en la primera se estudian altas concentraciones de $(NO_3)_2$ Mn (50 a 10%) y en la segunda, más bajas (desde 5 hasta 0,005%).

Los ensayos fueron realizados todos en igualdad de condiciones, es decir sistema $(NO_3)_2$ Mn con Osina alcohólica 0,1 en gelatina al 3%; temperatura de 15 ± 2 ºC.

Como apreciación práctica, se vió en estos ensayos que es frecuente en algunas series de anillos, la desaparición de varios de ellos después de algún tiempo, lo que dificulta su recuento. Esto fué más notable en las concentraciones mayores.

/....

Tabla XXV

1ª Parte.

Serie	17/1	17/1	47	17/1	47	18/1	21	17/1	21	47	17/1	21	47
Nº	1	2	2	3	3	51	7	5	8	5	6	9	6
Concentración de Sal %	50	42	40	34	30	25	20	18	15	15	10	10	10
Mn^{2+} g/lt.	95	90	76 (*)	65	57 (*)	47	38	34	27	27 (*)	19	19	19 (*)
Resultados Horas 15	17		16		17		6		5	14 (+1)		5	12
20	14	12		12				12			9		
25						11	7 (+1)		7			7	15
40										17			17
45	-	13 (1 fo)		12		12				16			18
70	-	13 (+1)		12		12	9		8			7	
90						14 (+1)	9		9			8	
140							11		9			8	
Constante de espaciado K:	1,04	1,06		1,06		1,09	≃ 1,10	1,09	≃ 1,10			≃ 1,10	

(*) Ver fotografía Nº [illegible] del Apéndice

/....

Segunda Parte.

Concentraciones desde 5% hasta 0,005. La preparación de los ensayos siguió la misma línea general que para la primera parte.

Para tener idea acerca de la terminación de la difusión se ensayó Mn^{2+} en la solución que queda en el tubo al final del trabajo. Se adoptó el ensayo de Crum, con PbO_2, NO_3H y ebullición, formando MnO_4^- que identifica hasta 0,005 mg. de Mn (70). Se probó esto en la serie Nº 42 (luego de 77 horas) y en la Nº 66 a las 27 horas, dando en ambas resultado negativo, en todas las concentraciones. (Ver fotografía de la serie 42 en el Apéndice Nº 4)

/....

Serie	18/1	42	47	66	18/1	42	66	18/1	42	59	66	18/1	42	66	42	59	66	42
Nº	51	1	7	1	53	2	2	54	3	1	3	55	4	4	5	3	5	6
Conc. Sol %	5	5	5	5	2,5	2	2	1,25	1	1	1	0,7	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2	0,15
Mn^{2+} g/lt.	9,6	9,6	9,6	9,6	4,8	3,3	3,8	2,40	1,0	1,0	1,0	-	0,06	0,06	0,38	0,38	0,38	0,285
Resultados Horas 3	-	14	-	-	-	14	-	-	11	-	-	-	11		p.			p.
6		14				14			11				11		p.			p.
15			11	9			6			3	5			4		4	2	
20		16				11			9				8		3			2
25	8	17	14	9	7	11	7	6	9	5 (+1)	6	5	9	5	3	5	5	2
40			15							7						5		
45	11	20	17		9	13		8	11			5	10		4			3
50		20				13			11				10		4			3
55		20				14			11				10		4			3
65										8						6 (+1)		
70	13	21			11	15		10	12			-	11		4			3
80		21				16			12				11		4			9
90	14				13			10				-						
95	14				14			10 (+1)				-						
110																		
140	-				15			12				-						
K (const. de espaciado	1,10			1,10	1,12		1,30	1,13		1,20	1,35			1,50		1,4		
Nº anillo (mm.)							0,7				0,6			0,8			1,0	

Serie	59	42	66	42	59	66	66	42	59	66	42	59	66	36	36	42
Nº	4	7	6	8	6	7	8	9	8	9	10	9	10	3	4	11
Conc.Sal %	0,15	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,005
Mn^{2+} g/lt.	0,285	0,19	0,19	0,095	0,095	0,095	0,076	0,038	0,038	0,038	0,019	0,019	0,019	0,019	0,009	0,009
Resultados Horas 3		p.		p.	p.			p.	p.		p.	p.				p.
6		p.		p.				p.			p.					p.
15	p.		1 (+1)				1			0			p.			
20		2		1				1			p.			p.	p.	p.
25	p.	2	2	1	p.	1	1	1	p.	1	p.	p.	p.			p.
40	2				1				1			1			0	
45		3		1				1 (+1)			p.					p.
50		3		2				2			(+1)					p.
55		3		2				2			(+1)					p.
65	3				1				1			1		1		
70		3		3				2			1				1	p.
80		3		3				2			1					p.
90																
95																
110														1		
140																
1º anillo (mm) distrucción.			1,7		4,0		1,0		3,0							

Influencia del pH de la solución difusora.

Se estudió la posible influencia del pH de la solución a difundir, sobre el número de anillos obtenidos en distintos períodos. Se tomó como base una solución de $(NO_3)_2Mn$ al 2% (3,8 g/lt. Mn^{2+}) a pH 5,1 y se modificó el mismo por agregado de 1 - 2 gotas de NO_3H diluído hasta tener pH 4,0 y 3,5 sin alteraciones del volúmen de solución.

Se precipitó con gel. 3% oxina 0,1%, a temperatura de 15 ± 20C. y en condiciones standard. Los resultados fueron:

Tabla XXVII

Serie		68		68		68	
Nº		1 - 2		3 - 4		5 - 6	
Mn^{2+} g/lt.		3,8		3,8		3,8	
pH		5,1		4,0		3,5	
Anillos hornos	15	6	6	4	4	6	6
	24	8	8	6	7	8	8
	40	10	10	8	8	9	9
	45	10	11	10	9	9	9

b) Molibdeno

Se realizaron varias series de ensayos, intentándose también en este caso obtener una evaluación semicuantitativa de las soluciones usadas, a través del recuento del número de anillos formado en condiciones standard. Se usó como base soluciones de $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ al 20 y 2%.

Estos estudios abarcaron las series Nros. 23, 25, 27 y 54.

/....

Tabla XXVIII

Serie	27	54	27	54	25	54	54	25	54	25	54	25	54
Nº	1	1	2	2	2	3	4	3	5	4	6	5	7
Conc.Sol %	20	20	10	10	5	5	2	1	1	0,5	0,5	0,2	0,2
Resultados norm. 20					p.			p.		p.		p.	
24	5	>3	1	>3		>3	6		4		5		5
40		9		8		7	6	–	5		5	–	5
50	11	9	3	9	7	8	6	4	6	5	6	2	6
		(± 1)		(± 1)		(± 1)	(± 1)						
70		14		12	10	11	8	5	8	5	6	3	6
90		15		13	14	12	10	8	8	6	6	6	6
120	Dest.		15										
140					Dest.			Dest.		7		6	
Constante de empuñado (K)		1,12	1,15										

Los números que aparecen entre paréntesis indican anillos en formación aún no completos.

En este caso se trata de anillos amarillo verdosos, bastante ténues, anchos, distribuídos en forma similar a la que se aplica para el ensayo Nº 1 (Serie 54).

Distancia desde el pado. (mm.)	Separación (mm)	Ancho de anillo (mm.)	
		Nº	
15,0		12	1,0
	1,3		
16,3		13	1,1
	2,2		
19,0		14	1,0

/....

Al cabo de 30 horas se ensayó en la serie Nº 54, la presencia de Mo en la solución a difundir. Se acidificó con SO_4H_2 1N, agregando 1 gota de Cl_2Sn produciéndose azul de Mo en cantidad es que revelan no haberse llegado aún a la total difunión de dicha sal.

Mezclas de Cationes

Se han realizado ensayos sobre mezclas de cationes tratando de identificar a todos o alguno de los componentes por alguna característica distintiva de los anillos formados por los cationes correspondientes.

Hemos ordenado este trabajo en dos secciones; en la primera se resumen ensayos de mezclas que tienen como base la presencia de sales manganosas, y en la segunda varias mezclas de cationes pertenecientes al tercer grupo (subgrupos A y B).

Parte A.

Los ensayos realizados pertenecen a mezclas binarias de Mn con los siguientes cationes: Cu^{2+}; Co^{2+}; Al^{3+}; Cr^{3+}; Co^{2+}; UO_2^{2+}; Fe^{3+}; Zn^{2+}; Ni^{2+}; Cd^{2+}; Fe^{2+} y Mo^{6+}.

Se estudian primero series separadas y por último los Nros. 40 y 64 donde se realizó un estudio comparativo de la mayoría de las mezclas conjuntamente.

/....

d) Manganeso y Cobre (Series 22 y 23)

En el siguiente cuadro se resumen los resultados obtenidos.

Tabla XXX

Serie	22	23
Nº	12	13
% de Sales (Cu/Mn)	12,5/10 (x)	10/10 (xx)
Relación	1,25 : 1	1,00 : 1
Cu^{2+}/Mn^{2+} g/lt.	32/19	26/19
Relación	1,70 : 1	1,38 : 1
Resultado Horas 16	ppdo.	-
25	2	-
48	-	9
70	9	-
90	9	-
140	11	-

(x) Se trabajó con sulfatos.

(xx) Se trabajó con nitratos.

Los gráficos que aparecen con el tipo distintivo de Oxidante Manganoso.

Se completó el estudio de esta mezcla en las series 40 y 64 que se explicarán más adelante.

./....

A-2) Manganeso y Molibdeno (Series 24 - 26)

Los resultados fueron:

Tabla XXX

Serie	24	26	24	26	24	26	26	26
Nº	1	1	3	3	5	5	2	4
% Sales (Mo/Mn)	18/ 0,18	18/ 0,18	0,4/ 0,2	0,4/ 0,2	0,17/ 9	0,18/ 8	9/ 0,18	0,28/ 18
Relación	10/1	10/1	1/1	1/1	1/50	1/50	50/1	1/100
Resultado normal 20		p.		2 Condo		11 (x)	p.	7
40	6	8	3	2	8	16	10 (xx)	13
70		11		2 (H)		16	11	-
90		14		6		17	11	-

En todos los casos aparecen anillos de tipos distintivos de ambos metales; los casos más evidentes lo son los marcados (x) donde aparecen 7 tipo Ox_2Mn y 4 sobre fondo del tipo Mo.

(xx) hay 7 tipo Ox_2Mn y 3 del tipo Molibdeno.

/....

A-3) Manganeso y Cobalto (Series 39 y 46)

Los resultados fueron los siguientes

Tabla XXXI

Serie	39	39	39
Nº	2	3	4
% Sales Co/Mn	5/5 (x)	10/10 (xx)	5/5 (xx)
Relación	1,0	1,0	1,0
Co^{2+}/Mn^{2+} g/lt.	10,2/9,6	20,4/19	10,2/9,6
Relación	1,08	1.08	1,08
Resultado Horas 25	6 (xxx)	12 (4 x)	4 (5 x)
40	9	13	9
90	13	14	-

(x) se usó Cl Co / $(NO_3)_2Mn$

(xx) se usaron nitratos de ambos metales, dos anillos son distintivos de Ox_2Mn, pero parte de ellos aparecen sobre fondo continuo, en el caso (xxx) son 5 sobre fondo y 1 solo aparte; (4 x) hay 11 sobre fondo y en el (5 x) hay 3 sobre fondo continuo.

La serie 46 se comentará al tratar el III grupo.

/....

-4) <u>Manganeso - Hierro</u> (Fe^{3+} y Fe^{2+}) abarca las series 59, 63 y 67.

Tabla XXXII

Serie		67	59	63
Nº		5	10	1
% Sales Fe/Mn		5/5 (x)	5/0,5 (xx)	5/0,5 (xxx)
Relación		1,0	10	10
Fe /Mn^{2+} g/lt.		8/0,6	10/0,96	10/0,96
Relación		0,84	10	10
pH		1,0	2,5	2,5
Resultado Horas	15	sin ppdo.	sin ppdo.	-
	20	-	-	sin ppdo.
	25	"	"	-
	40	-	sin ppdo.	-
	45	-	-	sin ppdo.

(x) se usó $(NO_3)_3Fe$, agregándose a la mezcla ácido tartárico para complejar al Fe^{3+}.

(xx) se usó $SO_4Fe, 7H_2O$, al igual que en (xxx) donde se usó también solución de oxina al 0,1 con gel. 3% y buffer acético /acetato a p H 5,0.

/....

A-5) Estudio simultáneo de mezclas binarias de manganeso con: cobre; cobalto, aluminio, cromo, calcio, férrico, zinc, níquel y cadmio.

Se agrupan a continuación los trabajos realizados en las series 40 y 64, los que se presentan en conjunto para mejor comprensión de los resultados.

Tabla XXXIII

Serie	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Concent. Sol Me/Mn	5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
Relación	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Me /Mn^2 g/lt.	9,6	10,1/ 9,6	6,5/ 9,6	14/ 9,6	27/ 9,6	8/ 9,6	18/ 9,6	10,2/ 9,6	10/ 9,6	18/ 9,6	13/ 9,6
Relación	-	1,0	0,7	1,5	2,8	0,84	1,9	1,08	1,0	1,9	1,35
pH Mezcla	6	4	3,5	6,5	2,5	2	6	6	6	6	4,5
Resultado Horas 10	4	4	1	4	4	pp	pp	(xx) 4 f	7f	4f	6f
15	8	7	5	8	9	pp	(x) 3	10f	14f	> 8	11f + 2f
30	9	> 5	> 6	9	9	pp	> 3	> 10	-	> 10	> 10
Obs: Metal en la mezcla junto a Mn^{2+}	-	Al	Cr	Ca	UO_2^{2+}	Fe^{3+}	Zn	Co	Ni	Cd	Cu

(x) En los espacios entre anillos gruesos de Ox_2 Mn aparecen ± 10 más finos,

(xx) Donde se anota f, significa que los anillos se distinguen sobre un fondo continuo.

/....

Comparativamente se realizó la serie 64 con concentraciones de sales de metal /Mn iguales a 5 /0,5 (relación 10/1)

Tabla XXXIV

Nº	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Me /Mn^{2+} g/lt	0,96	10,1/ 0,96	6,5/ 0,96	14/ 0,96	27/ 0,96	18/ 0,96	18/ 0,96	10/ 0,96	10,2/ 0,96	13/ 0,96
Relación	-	10	7	15	28	19	19	10	10,8	13,5
Metal en mezcla con (Mn^{2+})	-	Al	Cr	Ca	UO_2^{2+}	Zn	Cd	Ni	Co	Cu
Resultado Horas 15	3	3	ppdo	3	1	p	p 3 tipo Mn	1	p	1 2 tipo Mn
40	5	5	ppdo	4 gruesos	2 gruesos	p	5 f en medio	3 (+1)	2 (+1)	5 finos

El ensayo 10 se tomó como standard de comparación. Se aclara la situación obtenida a las 40 horas:

Nº 1: 5 integrados por 1 grueso tipo Ox_2Mn y 4 finos.

Nº 3: Relación de espaciado: 1,5 - 4,0 - 7,0 - 12,0 teniendo la constante a 1,72

Nº 4: 2 anillos grandes, pardos, tipo Mn a distancias de 3,0 y 8,5.

Nº 6: 3 anillos gruesos tipo Mn con 5 finos en medio semejando el conjunto un precipitado continuo. Posición de los anillos gruesos: 11,0 - 15,5 y 19,5.

Nº 7: Los 3 anillos gruesos (1 en formación) son de tipo Mn, sobre fondo continuo o de anillos extremadamente finos. Posición: 14,0 - 18,0 y 24,0

Nº 8: 2 anillos grandes (1 en formación) sobre precipitado continuo. Posición: 18,0 - 24,5 y 30,0. Constante tendiendo a 1,22

Nº 9: El primer anillo está ubicado entre 13,0 y 15,0 mm. (ancho 2,0 mm.), luego se ubican 5 anillos finos sobre ppdo. contínuo, en las siguientes posiciones:

/....

19,0 - 19,5 - 20,5 - 21,0 - 22,2 (con una constante de espaciado de 1,04) y finalmente aparece otro anillos pardo de Mn entre 23,5 y 24,8 (ancho 1,3 mm.) Los 5 anillos menores son de color verdoso amarillento.

6) Ensayos de precipitación en presencia de soluciones buffers. (Serie 63)

Estos ensayos se realizaron con aquellas soluciones de pH bajo que no alcanzaran a dar precipitación en condiciones normales.

Para ello se preparó solución de gelatina al 3%, con oxina alcohólica 0,1% en buffer de ácido acético y acetato de sodio de pH 5,0 con la cual se llenaron los capilares como en los casos anteriores.

Se probó la difusión de soluciones al 5% de:

Nº 2: $(NO_3)_2$ Uo_2 : a las 20 horas precipitado; luego solo difusión.

Nº 3: Acetato de plomo: sin precipitado hasta 45 horas.

Nº 4: Wolframato de sodio: sin precipitado hasta 45 horas.

Parte B. Ensayos realizados en mezclas de cationes pertenecientes al grupo III (subgrupos A y B).

Se probó la identificación de algunos cationes (en especial Mn) en mezclas binarias, ternarias y cuaternarias de cationes, abarcando ese estudio las series Nros. 46 y 67.

1) Grupo III, subgrupo B .- Mezclas Binarias.

Aparte de lo ya visto, se repiten ensayos sobre mezclas de Mn/ Zu, Mn /Co y Mn /Ni. (Serie Nº 46)

/....

Tabla XXXV

Nº	1	2	3	4	5	6
Conc.Sales	Zn	Zn	Co	Co	Mn	Mn
Me/Mn^{2+} /.	5/5	7,5/0,5	5/5	7,5/0,5	5/5	7,5/0,5
Relación	1,0	15	1,0	15	1,0	15
Me /Mn^{2+} g/lt.	18/9,6	27/0,96	10,2/9,6	15/0,96	10/9,6	15/0,96
Relación	1,9	28	1,0	15	1,0	15
Resultado						
Horas 10	ppdo.	> 20 finos	4 fondo	ppdo.	4 fondo	ppdo.
20	13 fondo	> 21	13 fondo	"	11 fondo	"
30	13 fondo	> 25 finos	14 fondo	"	13 fondo	"
45	> 22 fondo	> 25 finos	16	+ 11	15 fondo	3 gruesos

La situación a las 45 horas es la siguiente:

Nº 1: 2 anillos tipo Mn y > 20 finos (sobre fondo)

Nº 2: solo anillos finos (desaparecen los mas gruesos)sobre fondo continuo.

Nº 3: 16 anillos tipo Mn, sobre fondo continuo.

Nº 4: solo un anillo grueso y 10 finos.

Nº 5: 15 anillos gruesos con finos entre medio.

/....

B-2) Grupo III subgrupo B.

Mezclas ternarias - (Serie 46)

Tabla XXXVI

Nº		7	8
Cationes		Mn / Co / Ni	Zn / Co / Ni
% sales		0,5 / 7,5 / 7,5	0,5 / 7,5 / 7,5
		1 / 15 / 15	1 / 15 / 15
Conc.cationes	g/lt.	0,96 / 15 / 15	3,6 / 15 / 15
Relaciones		1 / 15 / 15	1 / 4 / 4
Resultado			
Horas	10	ppdo.	ppdo.
	20	"	"
	30	"	"
	45	"	(x) varios anillos finos

(x) estos anillos finos no fueron identificables.

B-3) Grupo III subgrupo B - Mezclas Cuaternarias -(Serie 46)

Tabla XXXVII

Nº		9 (x)	10
Cationes		Mn / Zn / Ni / Co	Mn / Zn / Ni / Co
% sales		5 / 0,5 / 5 / 5	0,5 / 2,5 / 5 / 5
Relación		10 / 1 / 10 / 10	1 / 5 / 10 / 10
Conc.cationes	g/lt.	9,6 / 3,6 / 10 / 10	0,96 / 9 / 10 / 10
Relación		1 / 0,4 / 1 / 1	1 / 9 / 10 / 10
Resultados (horas)	10	6 gruesos + x (fondo)	3 finos + x (fondo)
	20	11 " + (finos en medio)	> 20 finos
	30	12 " + (")	> 20 "
	45	15 " + (")	> 30 "

(x) Fotografía Nº 4

/....

B-4) Grupo III. Subgrupo A. Mezcla ternaria (Serie 67)

Se preparó solución de Fe^{3+}, Al^{3+} y Cr^{3+} al 3,3% cada uno con ácido tartárico (pH 1,0) No se obtuvo precipitación hasta las 25 horas.

4.4 Experiencias Realizadas con Reactivos Inorgánicos.

Como un complemento al estudio del fenómeno de Liesegang se realizaron una serie de experiencias con sales correspondientes al primer grupo de cationes en sus reacciones de precipitación con diversos reactivos.

Como primera parte de este trabajo se reprodujeron ensayos realizados por Marana (1) (2) y algunos otros de la bibliografía clásica (15) (6) (59) (60) (61) (62) (63), como ser el sistema dicromato-nitrato de plata, en tubos comunes y capilares.

Como complemento se comprobó la relación matemática de espaciado, según Jablzynsky (2) (6) para el sistema citado, con algunas variantes en la composición.

Tabla XXXVIII

Gel.	Sistema $Cr_2O_7K_2$	NO_3Ag	K Constante de espaciado
3%	0,25	5%	1,138 (1)
3%	0,20	9%	1,035 (1)
3%	0,15	9%	1,187

Estos ensayos fueron realizados en tubos, según la técnica descripta en 4.2.2 a).

En adelante el resto del presente trabajo se ha realizado con capilares, según la técnica vista en 4.2.2 c).

/....

4.4.1 Experiencias con cationes aislados.

Plata. Plomo. Mercurioso y Mercúrico.

Agruparemos los resultados obtenidos siguiendo el orden de los reactivos empleados para precipitar cada catión. Los ordenaremos de la siguiente manera:

A) $Cr_2O_7K_2$ solo y en mezcla con distintas proporciones de Cl Na.

B) Cl Na y Br K.

C) I K

A) Precipitación de dicromatos

Se utiliza una solución madre de $Cr_2O_7K_2$ al 2% con la que se prepara una solución de la siguiente composición:

Gelatina	3%
$Cr_2O_7K_2$	0,2%

El ensayo se realiza en la misma forma ya explicada para los precipitados de oxinatos.

/....

Serie	50	56	15/1	19/1	28	48	50	56	19/1	48	50	56	48	48	49	56	15/1	19/1	49	56	19/1	49	49	49	15/1
Nº	7	4	30-31	1	1	4	4	3	2	3	3	2	2	1	5	8	32-33	3	4	7	4	3	2	1	34-35
Cation	P L A T A														P L O M O										$H^2g_2^+$
Conc.Sal %	30	20	10	10	10	10	10	10	5	5	5	5	2	1	20	20	10	10	10	10	5	5	2	1	10
Conc.Cation g/lt.	189	126						63				36	12,6	6,3	110	110	62	62	55	55	31	27	11	5,5	38
Resultado pH Horas 1	4						4.5				5 p.														
2							3				p.														
3	2 gr.	2 gr					4 gr	p			(x)	1 gr.				p				p					
4½		2						p				3				p				p					
15						+				++			20	10	-p				-p			-p	-p	-p	
20				p. roj.	p				p									p. am.			p.				
40				3					3									-p			p				
48			5		3												3								p
65					d.																				
120																									

½ /....

Observaciones: p = precipitado; -p = no hay precipitación; gr = anillo grueso; p.roj. = precipitado rojo; p.am. = precipitado amarillo.

C) **Ioduros:** Se usó solución de I K, con la cual se preparó el soporte con la siguiente composición:

	Gelatina	3 %
	I K	0,3 %

Tabla XL

Serie	16/1	20/1	28	20/1	29	16/1	20/1	37 (xx)	20/1	16/1	37
Nº	36-37	1	2	2	2	38-39	3	5	4	40-41	3
Catión		P L A T A					P L O M O			Hg_2^{2+}	Hg^{2+}
Conc.Sol %	10	10	10	5	0.1	10	10	10	5	10	0,15
Catión g/lt.	63	63	63	36	0.6	62 (x)	62	55	31		1
Resultado											
Horas 24		ppdo.	ppdo.	ppdo.	ppdo.		1	p.bl. am.	1		p.bl.
40		ppdo.		ppdo.			4	3	4		p.rojizo
48	p		2 zonas		p.am.	1	5		5	sin ppdo.	
60	p		p.am. p.pardo		p.am.	3				-	
70								6			p.amar.
80								6			
100	p					5				-	
130					p.am.	6					
150						8					

(x) Relación de empaquetado: Nº 38 : 2,90 - 3,15 - 3,35 - 3,60 y 3,85; K = 1,08

Nº 39 : 2,90 - 3,15 - 3,30 - 3,55 y 3,75; K = 1,07

(xx) Se usó Ac_2 Pb; en los demás casos, $(NO_3)_2$ Pb.

/....

B) Cloruros y bromuros.

Se usaron soluciones de ClNa y BrK, abarcando los ensayos las series 28 - 29 y 34.

Los halogenuros se disuelven en gel/agua dando soluciones de gelatina 3%, halogenuro 0,2%.

NO_3Ag - usando este reactivo al 0,1% se obtiene solo precipitado, en 120 horas tanto con Cl^- como con Br^- (29/3 y 4).

-Al 10% con BrK (28/3) a las 64 horas dió tres zonas separadas de ppdo: oscuro-pardo y blanco. Con ClNa (28/4), dió a las 120 horas 3 anillos blancos con fondo blanco parduzco. Repetido en 48 horas (34/ 1 y 2) dió con BrK dos zonas (blanca y parda) y con ClNa solo precipitado blanco.

Cl_2Hg - al 3%, trabajando con BrK (34/3) solo dió precipitado.

Series 57 y 58.

Se ensayó la dilución de Cl^- frente a $Cr_2O_7^=$. En primer lugar se trabajó con relación de $Cr_2O\ K_2$ a ClNa de 0,4 /0.0014 (285 /1) siendo los resultados a las 4½ horas los siguientes:

NO_3Ag	1 %	5 anillos
Ac_2Pb	1 %	ppdo. amarillo (sin anillos)
"	10 %	" " (" ")

Con solución de $Cr_2O\ K_2$ / ClNa 0,4 / 0.0011 (400/1) en 4½ horas hay solo indicios de anillos con NO_3Ag 5% y solo precipitado con Ac_2Pb 10%. La solución de gel. 3%, $Cr_2O\ K_2$ 0.2% tiene pH ≃ 6.0

/....

Series 62 y 65.- Solución de NO_3Ag 10% (63 g/lt. Ag^+)

Tabla XLI

Serie	65	62	65	62	65	65	65
Nº	1	2	2	3	3	4	5
Relación $Cr_2O_7K_2$ /ClNa	1/0	10/1	10/1	60/1	60/1	285/1	400/1
Conc. $Cr_2O_7K_2$	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4
Resultados Horas 2	p.r. p.bl.	-	>15 p.bl.	-	>10 p.bl.	p.	p.
6½	-	>8 p.bl.	-	>20 p.bl.	-	-	-

p = precipitado ; p.r. - precipitado rojo ; p.bl. = precipitado blanco.

Series 51 y 52.- (con NO_3Ag en diferentes concentraciones)

Tabla XLII

Nº	1	2	3	4	5	6	7
NO_3Ag conc. %	1	2	5	10	15	20	30
Ag^+ g/lt.	6,3	12,6	36	63	99	126	189
pH	5	5	5	4,5	4	4	4
$Cr_2O_7K_2$/ClNa %	0.2/ 0.02						
Relación	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Horas 1	4;p.bl.	8;p.bl.	10;p.bl.	p.r.; p.bl.	pr;p.bl.	6	p.r.; p.bl.
2	4;p.bl.	10;p.bl.	16;p.bl.	1; p.bl.	4;p.bl.	>15; p. bl.	3;p.bl.
3½	5;p.bl.	12;p.bl.	20;p.bl.	>20;p.bl. teques	>20;p.bl.	>20;p.bl.	10;p.bl.

/....

$Cr_2O_7K_2$ / ClNa %	0,3/ 0,005						
Relación	60/1	60/1	60/1	60/1	60/1	60/1	60/1
Horas 1	1	-	1	(muy finos)	>10 finos	rojos 4 bl.	rojos bl.4
2	1	10	3	15 finos	20 finos	20 finos	>30 finos
3½	2 tonos	>10 tonos	10 tonos	>15 finos	20 finos	20 rojos 6 bl.	>30 finos p.bl.

Observaciones: p.bl. = precipitado blanco ; p.r. = precipitado rojo

En las series 49 y 56 se usó solución de acetato de plomo, mientras que en las otras se usó nitrato. En el caso de mercurio, se usó nitrato mercurioso.

También se estudió la influencia de la presencia de Cl^- en la solución de $Cr_2O_7K_2$. Para eso se incorporó ClNa en varias concentraciones.

Serie 45

Tabla XLIII

Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Catión	$Ag.^+$	$Pb.^{++}$	Hg^{2+}	$Ag.^+$	$Pb.^{++}$	Hg^{2+}	Ag^+	$Pb.^{++}$	Hg^{2+}
Sal %	10	10	0,15	10	10	0,15	10	10	0,15
Catión g/lt.	63	55	1	63	55	1	63	55	1
$Cr_2O_7K_2$/ Cl Na %	0,2/ 0,02			0,2/0,2			0,30 /0,005		
Relación	10/1			1 /			60/1		
Resultado Horas 6	>20 (rojo)	p.am.	sin ppdo.	p.rojo p.amr.	p.amr.	sin ppdo.	>20 rojos	p. amr.	sin ppdo.
20	>30	p.am.	"	idem	idem	"	>20	"	"

Observaciones: p.amr. = precipitado amarillo.

/....

4.2. Experiencias con mezclas de dos componentes.

Se cierra el estudio de precipitaciones con reactivos inorgánicos con algunas experiencias realizadas con mezclas de cationes.

Los casos estudiados son los siguientes:

A) Plata - Plomo

B) Plomo - Mercúrico.

En todo este trabajo, al igual que en los vistos en la Sección 4.3.3.2 , se ha tratado de identificar algunos cationes en mezclas, por alguna propiedad distintiva de los anillos formados por su precipitado.

A) Plata y Plomo

Se investigaron mezclas de estos dos cationes con los siguientes reactivos: $Cr_2O_7K_2$; ClNa ; BrK y IK.

$Cr_2O_7K_2$ Se usaron soluciones de NO_3Ag - Ac_2Pb en variadas relaciones de concentración. (Series 19 y 30)

Tabla XLIV

Serie	19/1	19/1	30
Nº	5	6	1
Conc.Sales (Ag/Pb) %	5/5	7,5/2,5	0,1/10
Relación	1,0	3,0	1/100
Conc.Cationes Ag^{+}/Pb^{2+} g/lt.	36/27	54/13	0,63/ 55
Relación	1,33	4,15	0,011
Resultados Horas 20	1/2 ppdo. amr. rojizo	1/6 ppdo amr. 5/6 rojo	p. amr.
40	2	4	
45	-	7	p.amr.
60	-	-	p.amr.
120	-	-	p.amr.

Observaciones: p. amr. = precipitado amarillo.

/....

Cloruros y bromuros.

Se usa mezcla de Ag - Pb y soluciones de ClNa y Br K en gelatina 3% (ambas en concentraciones de 0,2%).

La solución de Ag^{+} - Pb^{2+} se probó en relación de 0,1-/10 en porcentaje (1/100).

En todos los casos solo se obtuvo precipitado sin llegar a observarse ninguna periodicidad (observaciones a las 20 - 48 - 60 y 120 horas en series Nº 30 y 34).

Ioduros. (Series 20 - 30 - 32 - 37 - 41 - 44 y 60)

NO_3Ag / Ac_2 Pb 5/5 (1.0) ; Ag^{+} /Pb^{2+} : 36/27,5 R = 1/0,75

solo se tuvo precipitado amarillento (20 - 40 y 48 hrs.) (ensayo 20/ Nº 5)

NO_3Ag / Ac_2 Pb 7,5/2,5 (3.0) ; Ag^{+}/Pb^{2+} : 54/13,7 R = 1/0,26

Idem en iguales observaciones (ensayo 20/6).

NO_3Ag /Ac_2 Pb. 0,1/10 (1/100) ; Ag^{+}/Pb^{2+} : 0,63/55; R = 1/90 (ensayo 30/2)

20 horas	ppdo. superior amarillo	;	inferior blanco
48 "	2 blancos	;	4 amarillos
60 "	3 "	;	7 "

NO_3Ag /Ac_2Pb. 0,10/10 (= 1/100); Ag^{+}/Pb^{2+} : 0,63/55; R = 1/90 (ensayo 32/1)

solo precipitado amarillento a las 48 horas.

NO_3Ag/ Ac_2 Pb. 5/5 (= 10) Ag^{+}/Pb^{2+} : 36/27 ; R = 1/0,75 (ensayo 32/3)

solo precipitado pardo a las 48 horas.

Además igual resultado en 20 - 40 y 70 horas (ensayo 37/3).

NO_3Ag /Ac_2 Pb. 10/0.1 (= 100/1) Ag^{+}/Pb^{2+} : 63/0.55 ; R = 1/0.001 (ensayo 32/4)

solo precipitado pardo + precipitado amarillento en ese órden a las 48 horas.

Además en las series 41, 44 y 60 se obtuvieron los siguientes datos.

/....

Tabla XLV

NO_3Ag / Ac_2Pb conc. %	Relación	Ag^+ / Pb^{2+} g/lt.	Relación	Resultado	Observaciones
0.1 /10	1/100	0.63/55	1/90	ppdo. amarillento	40 hrs.
0.1 /9	1/90	0.63/49.5	1/80	" blanquecino 3 an. amar.	40 "
0.1 /8	1/80	0.63/44	1/70	1 blanco 3 amar.	40 "
0.1 /7	1/70	0.63/38.5	1/60	ppdo.blanco 4 amar.	40 "
0.1 /6	1/60	0.63/33	1/50	2 an.blancos 4 amar.	40 "
0.1 /5	1/50	0.63/27	1/45	3 blancos 6 amar.	45 "
0.1 /11	1/110	0.63/60,5	1/95	solo precipitado	40 "
0.1 / 12	1/120	0.63/66	1/100	" "	" "
0.1 / 13	1/130	0.63/71,5	1/110	" "	" "
0.1 / 14	1/140	0.63/77	1/120	" "	" "
0.1 / 15	1/150	0.63/82.5	1/130	" "	" "
0.3 / 10	1/33	1,9/55	1/30	ppdo. amarillento	" "
0.4 / 10	1/25	2,5/55	1/20	" "	" "
0.5 / 10	1/20	3,15/55	1/15	" "	" "
0.2 / 10	1/50	1,26/55	1/45	" "	" "
0.09/10	1/110	0,57/55	1/95	ppdo.	" "
0.08/10	1/125	0,50/55	1/110	"	" "
0.07/10	1/142	0.44/55	1/125	"	" "
0.06/10	1/166	0.38/55	1/145	"	" "
0.05/10	1/200	0.31/55	1/180	"	" "
0.01/5	1/500	0.06/27	1/450	"	70 "
0.01/10	1/1000	0.06/55	1/900	"	70 "

Plomo y Mercurio:- Se probó el sistema IK 0,3% gel. 3% con NO_3Ag 5% - Cl_2Hg 0,5% (10/1) (Serie 37/4). Solo aparece precipitado amarillento (Observaciones 20 - 40 y 70 horas)

/....

V DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Haremos el estudio crítico de los resultados obtenidos, primeramente con los ensayos cualitativos, luego los semicuantitativos, a continuación los detalles relativos a Ox_2Mn para terminar con la discusión de las posibilidades de aplicación de este fenómeno a la Química Analítica.

5.1 Ensayos Cualitativos.

5.1.1. Sin Soporte.

En la técnica microscópica, cuyos resultados se ven en la tabla I, hay algunos resultados alentadores (ensayos 1, 6, 10, 12) apareciendo zonas de separación que recuerdan anillos de Liesegang, pero ninguno fué utilizable como identificación de las especies químicas estudiadas.

Se obtuvieron anillos con trabajos en cubre y porta objetos (tabla II), con lecturas de relaciones de espaciado para Oxinatos de Co, Mo y W en medio acético. Una técnica microscópica similar fué usada por W. Schanis (18) con el sistema NO_3Ag $-Cr_2O_7K_2$. Hay dificultades en cuanto a la reproducibilidad de las mediciones por lo que se abandonó este método.

El trabajo con capilares pesando en el reactivo, es interesante obteniéndose varios resultados positivos (tabla II, 9/6/1 ; 9/6/2 ; 9/7/2 y 9/10/1).

En este caso la dificultad estriba en el recuento de anillos y en la medición del espaciado (aún con ocular micrométrico) por estar los anillos sumamente juntos.

Si se trabaja con oxina en estas técnicas es imprescindible recurrir al reactivo preparado en solución con ácido acético, pues la solución alcohólica tiende a evaporarse rapidamente.

En general podemos decir que los ensayos sin soporte son rápidos, pero poco reproducibles y difíciles de controlar en algunos detalles de su ejecución.

/....

1.2 Ensayos con Soporte.

Según se describe en la sección correspondiente se eligió primero la gelatina más conveniente, luego se la analizó, adoptándose una técnica de preparación con lavados para eliminar cloruros que se repite en cada ensayo. Se eligen los tubos capilares y se ajusta el método de ensayo (4.4.2. c), teniéndose en cuenta los factores que según la bibliografía (1) (2) podrían afectar los resultados. Así se ha trabajado a igual temperatura (15 ± 2°C.) pues a mayores temperaturas hay fusión del sistema y cercano a 10° la difusión se hace muy lenta. Se trabajó en la oscuridad y las mediciones se han realizado con igual equipo constituído por una lupa con pié y papel milimetrado colocado por detrás de los tubos para efectuar las mediciones requeridas.

1 Oxinatos.
1

Comenzando la discusión de los ensayos con 8 hidroxiquinolatos diremos que el reactivo se preparó en solución alcohólica al 0,1%, dado que una mayor concentración da lugar a veces a separación de reactivo por evaporación de alcohol.

A) Calcio, cromo, hierro, uranio, plomo, wolframio.

Los ensayos fueron negativos, no obteniéndose en algunos casos ni siquiera precipitado. Esto se debió a que en un principio no se llevaron las soluciones al pH requerido. Este fué el caso de Pb^{2+}, Fe^{3+} y Wo_4^{2-}; en los casos de Ca^{2+} Cr^{3+} y Uo_2^{2+}, se tuvo precipitado pero no periodicidad.

Se hizo un ensayo regulando el pH en la solución interna con buffer a pH 5.0, lo que pudo favorecer la precipitación de Wo_4^{2-}, y Uo_2^{2+} que en el primer caso no se logró y en el segundo a pesar de obtenerse no dió periodicidad.

En el caso del hierro, parece que hay interacción con la Gelatina, dando quelato complejo, según observó Antelman (52).

El mismo autor observó interacción entre la gelatina y Bi^{3+}, dando hidróxido blanco.

B) Cobre, cobalto, aluminio, zinc, cadmio y níquel.

Se a rupan los resultados comparativamente en la siguiente tabla:

/...

Tabla XLVI

	OXINATOS					
	COBRE	COBALTO	NIQUEL	ALUMINIO	ZINC	CADMIO
Color anillos	pardo amarillento	pardo	pardo amarillento	pardo amarillento	amarillo verdoso	amarillento pardo
Apariencia	muy juntos	juntos, sobre fondo pardo a 0,2 g/l. se separan	sobre fondo pardo	muy juntos	juntos sobre fondo pardo	juntos; mayor separación que Zn y Al.
Horas necesarias para que aparezcan	>100	± 20	± 25	± 15	± 15	± 15
Grosor de anillos	finos	finos	mas gruesos que $Co\ Ox_2$; mas finos que $Mn\ Ox_2$	muy finos	mas gruesos que Co y Al.	
Concentraciones estudiadas	Cu^{2+} g/l 64 - 13	Co^{2+} g/lt. 40 - 0.2	Ni^{2+} g/lt. 10 - 0.2	Al^{3+} g/lt. 10 - 2	Zn^{2+} g/lt. 36 - 1,8	Cd^{2+} g/lt. 36 - 3,6
Rango de concentración con resultados (+)	Cu^{2+} g/lt. 64 g/lt.	Co^{2+} g/lt 10 - 0.2	Ni^{2+} g/lt. 10 - 0.2	Al^{3+} g/lt. 10 - 2	Zn^{2+} g/lt. 18 - 1.8	Cd^{2+} g/lt. 36 - 3,6

No es posible diferenciarlos basándose en el color de los anillos, pero muy otras propiedades de la secuencia de los mismos pueden tomarse como criterio muy primario de identificación.

Los anillos de Ox_2Cu, al hacerse visibles están muy juntos y generalmente requieren largo tiempo para llegar a ese estado. Los demás oxinatos de este grupo no necesitan tanto tiempo, ni los anillos están tan juntos. Los de Co y Ni son parecidos, pero los primeros son mas finos, apareciendo ambos sobre fondo pardo mas claro. Los de Al son muy finos y están muy juntos, pero no tanto como los de Ox_2Cu, pudiendo distinguirse claramente; apareciendo bien separados del precipitado contínuo, sin fondo. Ox_2Zn, presenta anillos mas gruesos que Co y Ni, sobre fondo pardo y bastan-

/....

/..to juntos. En cuanto al Ox_2 Cd, da anillos algo mas finos que los de Zn, con mayor separación que Zn y Al y a veces con fondo claro entre los mismos.

Solo con la ayuda de soluciones patrón de composición conocida, pueden en algunos casos tomarse en consideración estos datos como identificados de estos cationes.

C) Oxinato manganoso.

En general y comparativamente con los oxinatos ya vistos, podemos decir que los anillos de Ox_2Mn son típicos, pues aparecen netamente separados del precipitado inicial casi enseguida, dando anillos pardo amarillento, gruesos (bastante más anchos que cualquiera de los estudiados) repitiéndose este resultado en toda la extensa gama de concentraciones usada (05 hasta 0,01 g/lt Mn^{2+}). Las aplicaciones semicuantitativas se verán luego asi como otros ensayos de interés sobre el Ox_2 Mn.

D) Molibdeno.

Al igual que el Mn. la sucesión de los anillos de Oxinato molibdénico es reconocible perfectamente. Son anillos bastante tenues, anchos amarillo verdosos que aparecen en amplia gama de concentraciones (entre 20 y 0,2% de molibdato amónico). Su estudio semicuantitativo se verá más adelante.

E) Estudio de mezclas.

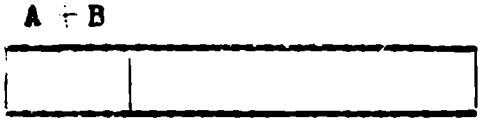
Según se explicó en la sección 4.3.3.2, se ha tratado de obtener información acerca de la clase o clases de cationes componentes de una mezcla por observación de las periodicidades presentes al precipitarlos con oxina. Es oportuno recordar algunos datos obtenidos por Antelman en sus trabajos sobre migración diferencial (55) (52) realizados con gelatina como soporte. Difundiendo nitratos en solución 0,1M en gelatina al 8%, encontró que difunden separadamente anión y cation. Las velocidades de los cationes estudiados fueron : $Zn^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Uo_2^{2+} > Pb^{2+} > Al^{3+}$.

Además se agrega que un ión solo cumple las leyes de Fick, pero no mezclado con otros de la misma carga. Como corolario de sus trabajos de difusión, se vó que solo el ión mas veloz se puede detectar (con su forma de trabajo) pues los

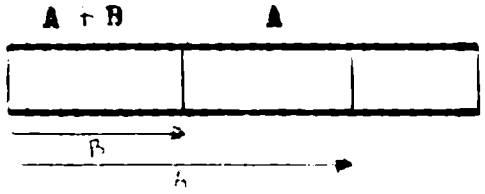
/....

demás aparecerán contaminados, explicando el caso en la siguiente forma, en caso de dos componentes, A y B

1) Comienzo de la difusión

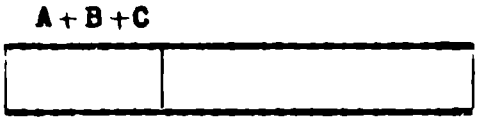


2) difusión

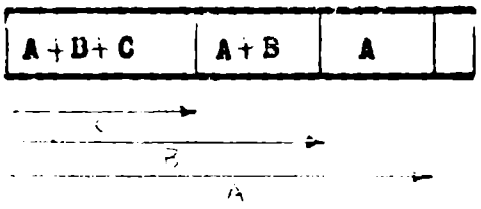


para tres componentes, A, B y C

1) Comienzo



2) difusión



En algunos casos, estudiados por nosotros, hemos podido identificar mas de un catión a la vez (caso de Mn + Mo) debido a la aparición de periodicidades típicas de sus cxinatos aún en mezcla.

E-1) <u>Manganeso - cobre</u>.

En presencia de SO_4Cu, pudo reconocerse Mn^{2+} en la relación 32/19 (1,7) de Cu^{2+}/Mn^{2+} .

Se lo pudo reconocer en soluciones con $(NO_3)_2$ Cu en las siguientes relaciones:

1) Cu^{2+}/Mn^{2+} 26/19 g/lt. R = 1,38 (
2) Cu^{2+}/Mn^{2+} 13/9,6 " R = 1,38 (
3) Cu^{2+}/Mn^{2+} 13/0,96 " R = 13,5 (

el número de anillos de Ox_2Mn no se altera en el (1); en el (2) hay mas que en su

/....

standard de 9,6 g/lt. y en el (3) el número decrece bruscamente apareciendo algunos finos del tipo Ox_2 Cu.

E-2) Manganeso - molibdeno.

Se identifican ambos metales en las siguientes relaciones de concentración de sus sales:

Molibdato - $(NO_3)_2$ Mn %			relación
0.18	-	18	1/100
0.18	-	9	1/50
0.2	-	0.2	1
9	-	0.18	50
18	-	0.18	100

En todos los casos hay anillos distinguibles de ambos metales, estando el número total de anillos muy disminuído para relación 1, aumentando en caso de exceso de cualquiera de los dos solos.

E-3) Manganeso - cobalto.

Las mezclas probadas de Mn^{2+}, Co^{2+} lo fueron en las siguientes concentraciones y relaciones:

Co^{2+}	-	Mn^{2+} g/lt.	relación
10,2	-	9,6	1,08
20,4	-	19	1,08
10,2	-	0,96	10,8

En todos los casos hay anillos típicos de Mn^{2+} sobre fondo contínuo, reduciéndose su número al llegar la relación a 10,8 (1-A) Fotografía Nº5

E-4) Manganeso - hierro.

Ensayos con Fe^{3+} se hicieron en relaciones de Fe^{3+} Mn^{2+} de 8 - 9,6 (0,34) solos y con tartárico en el primer caso solo hay precipitado contínuo y en el segundo no se tiene ninguno.

Los ensayos con Fe^{2+}, se hicieron en relaciones de Fe^{2+} - Mn^{2+} de 10 - 0,96 (10) solos y en presencia de buffer (pH 5.0) para entrar en el rango

/....

de precipitación de Ox_2 Mn, sin resultado.

Debe tratarse la presencia de hierro como interferencia para la obtención de anillos de Ox_2 Mn.

E-5) Manganeso - aluminio.

Se estudiaron mezclas de $(NO_3)_2$ Mn y Cl_3Al en relación, Al^{3+} - Mn^{2+} 1,0 y 10,0 (concentraciones de Mn^{2+} 9,6 y 0,96 g/lt). Se identifica Mn^{2+} en ambos casos, a pesar que en el último ya se hace mas difícil, apareciendo muchos anillos finos tipo Ox_3 Al.

E-6) Manganeso - cromo

Relaciones estudiadas: Cr^{3+}/Mn^{2+}: 0,7 y 7 concentraciones de Mn^{2+} de 9,6 y 0,96 g/lt. En el primer caso pudo identificarse el Ox_2 Mn, siendo imposible en el segundo por formarse precipitado contínuo.

E-7) Manganeso - calcio

Relaciones estudiadas: Ca^{2+} - Mn^{2+}: 1,5 y 15, concentraciones de Mn^{2+} de 9,6 y 0,96 g/lt. En ambos casos se identifican anillos gruesos de Ox_2 Mn, disminuyendo su número en el segundo caso.

E-8) Manganeso - uranio.

Relaciones estudiadas: UO_2^{2+}/Mn^{2+}: 2,8 y 28 concentraciones de Mn^{2+} de 9,6 y 0,96 g/lt. En ambos casos se reconoce el Ox_2 Mn por sus gruesos anillos, disminuyendo su número en el último caso.

E-9) Manganeso - zinc.

Relaciones estudiadas: Zn^{2+} - Mn^{2+}: 1,0 y 19 en concentraciones de Mn^{2+}: 9,6 g/lt. En el primer caso aparecen visibles los anillos gruesos de Ox_2 Mn (pocos) separados por gran cantidad de anillos finos. En el segundo caso ya no se identifica Mn por aparecer precipitado contínuo.

E-10) Manganeso - níquel.

Relaciones estudiadas: Ni^{2+} - Mn^{2+}: 1,0 y 10 con concentraciones de Mn^{2+} 9,6 y 0,96 g/lt. Aparecen anillos de Ox_2 Mn en ambos casos, sobre fondo contínuo; en el segundo caso su número es muy reducido. Fotografía Nº 6

/....

E-11) **Manganeso - cadmio.**

Relaciones estudiadas: $Cd^{2+} - Mn^{2+}$: 1,9 y 19 con concentraciones de Mn^{2+} de 9,6 y 0,96 g/lt. (igual situación que en el caso E-10).

Resumen.

En la siguiente tabla se resumen los datos discutidos mas arriba:

Tabla XLVII

	Cu^{2+}			Molibdato					Co^{2+}			Fe^{3+} Fe^{2+}		Al^{3+}		Cr^{3+}		Ce^{2+}		UO_2^{2+}		Zn^{2+}		Ni^{2+}		Cd^{2+}	
Relación Me / Mn^{2+}	13.5	1.38	1.35	0.01	1/50	1	50	100	1.08	1.08	10.8	0.84	10	1	10	0.7	7	1.5	15	2,8	28	1.9	19	1	10	1.9	19
Mn^{2+} g/lt.	0,96	19	9,6	18	9	0,2	0,18	0,18	9,6	19	0,96	9,6	0,96	9,6	0,96	9,6	0,96	9,6	0,96	9,6	0,96	9,6	0,96	9,6	0,96	9,6	0,96
Identificación Ox_2 Mn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Nº anillos	-N	N	+N	N	N	N	-N	N	N	N	-N	-	-	N	-N	N	-	N	-N	N	-N	-N	-	N	-N	N	-N
Observaciones				Se identifica tambien Mo.																							

En el número de anillos, N significa cantidad normal relacionada con los standards; los signos + o - revelan aumento o disminución de la cantidad normal esperada.

/....

Mezclas de cationes del III grupo

Subgrupo B

Se probaron nuevamente mezclas de dos componentes de Mn - Zn, Mn - Co y Mn - Ni al nivel de relación de cationes de 1,9 para Mn - Zn, se identifica el Mn pero no para R= 28:1, lo mismo ocurre con Mn - Co para R = 1,0 y en R = 15:1 casi desaparecen los anillos de Ox_2 Mn. Para Mn - Ni , puede reconocerse Mn en relaciones R = 1 y R =15:1

En mezclas de tres componentes, se probó $Mn^{2+}/Co^{2+}/Ni^{2+}$ en relación 1/15/15 para 0,96 g/lt. Mn, con resultado negativo por precipitación contínua.

Para Zn se estudió, $Zn^{2+}/Co^{2+}/Ni^{2+}$: 1/1/4 a un nivel de 3,6 g/lt. Zn^{2+} dando anillos finos que podrían pertenecer a cualquiera. En mezclas de cuatro componentes se estudiaron

	Mn	Zn	Ni	Co	Mn^{2+} g/lt.
1)	1	0,4	1	1	9,6
2)	1	9	10	10	0,96

En el caso (1) se reconoce $MnOx_2$ sobre fondo de anillos finos y con número normal de anillos gruesos. En el segundo caso solo se ven anillos finos, no atribuíbles a Ox_2Mn.

Subgrupo A.

Se estudió una mezcla de Fe^{3+}, Al^{3+} y Cr^{3+} con 5,3 / 6,7 / 4,3 a un nivel de 6,7 g/lt. de Al^{3+} . No hubo precipitación, a pesar de complejarse al Fe^{3+} con ácido tartárico. Por lo tanto la influencia de este catión es evidentemente negativa, tanto en la identificación de Ox_2 Mn como de Ox_3 Al.

Ensayos con reactivos Inorgánicos.

Con respecto a los ensayos individuales, podemos decir que Ag^+ puede individualizarse por dar anillos de $Cr_2O_7Ag_2$, en variadas concentraciones (entre 6,3 y 189 g/lt. de Ag^+).

En cuanto a las sales de plomo, no es tan fácil obtener periodicidades, obteniéndose solo con 62 g/lt. de Pb^{2+} en solución de nitrato.

/....

Es frecuente en cambio obtener precipitado amarillo contínuo de sal de plomo. El catión mercurioso no dió tampoco periodicidad para solución de nitrato en concentración de 38 g/lt. de Hg_2^{2+}.-

El plomo es identificable en cambio, por la periodicidad que se tiene (como nitrato o acetato) de su precipitado amarillo de ioduro. Las concentraciones de plomo usadas fueron de 31 a 62 g/lt. Las sales de Ag^+, Hg_2^{2+} y Hg^{2+} no dieron mas que precipitado contínuo sometidas a igual precipitante (I K al 0,3%, gelatina 3%).

Los cloruros y bromuros de estos metales no se prestan para dar periodicidades en las concentraciones usadas. Estas fueron : Cl Na y Br K al 0,2 % en gelatina al 3% ; NO_3 Ag 0,1 y 10% - Con Br K al NO_3Ag al 10% da 3 zonas separadas y con ClNa aparecen 3 anillos blancos sobre fondo pardo, pero es difícil identificar los cationes con tales resultados.

Investigando la influencia de Cl^- en mezcla con $Cr_2O_7K_2$, se nota mayor facilidad en la formación de anillos de $Cr_2O_7Ag_2$, cuando hay ClN2 en cantidades mayores de 0,005% y en relaciones de $Cr_2O_7K_2$ - ClNa de 10/1 y 60/1 pero no en 285/1 ni 400/1. En la mayoría de los casos se verifica la aparición de precipitado blanco de ClAg y en general se ve en la cabeza de la columna difusora y en un largo de ± 1 mm. este mismo efecto. Esto podría indicar que la onda difusora no tiene suficiente $[Ag^+]$ para alcanzar el P_s de $Cr_2O_7Ag_2$ (2×10^{-7}) pero si para Cl Ag ($1,6 \times 10^{-10}$). En ciertas condiciones se ha observado periodicidad en esa pequeña porción de precipitado blanco, p.ej. para relación $Cr_2O_7K_2$ - ClNa 60 1 (0,3 / 0,005 %) y para concentraciones de (Ag^+) de 126 y 189 g/lt. Este efecto desaparece a menores concentraciones de plata.

<u>Plata - plomo.</u>

Es posible en ciertas condiciones identificar Ag^+, pero no Pb^{2+} dentro de las proporciones usadas. Se pudo identificar Ag^+ por los anillos de $Cr_2O_7Ag_2$ en relaciones de Ag^+ - Pb^{2+} 1,33 y 4,15 (para Ag^+ - 36 y 54 g/lt.)

/....

En el primer caso, el precipitado es mitad amarillo y mitad rojizo y en el segundo los 5/6 primeros rojizos y el 1/6 restante amarillo, siendo en este caso la identificación de anillos de $Cr_2O_7Ag_2$ mejor que en el otro.

Ensayos de mezclas de $Ag^+ - Pb^{2+}$ (0,63 / 55 g/lt. relación 0,011) con ClNa y BrK dieron solo precipitado sin observarse periodicidad. No se insistió en estas series debido a que ya en los ensayos individuales se tuvo poco éxito en cuanto a la identificación de cationes por periodicidad de sus cloruros ó bromuros.

Resultados más interesantes se tuvieron en la periodicidad de los respectivos ioduros en mezclas.

Tabla XLVIII

Relación Ag^+/Pb^{2+}	1/15	1/20	1/30	1/45	1/50	1/60	1/70	1/80	1/90	1/95	1/100	1/110	1/120	1/125	1/130	1/145	1/180	1/450	1/900
C_{Ag^+} g/lt.																			
0,06																		-	-
0,31																	-		
0,38																-			
0,44														-					
0,50												-							
0,57				3bl	2bl.	p.bl.	1bl	p.bl											
0,63				6 am.	4 am.	4 am.	3 am.	3 am.	-	-	-	-	-		-				
1,26				-															
1,30			-																
2,5		-																	
3.15	-																		

En la tabla XLVIII se marca (+) la aparición de anillos pudiendo los blancuzcos identificar Ag^+, pues en toda la zona de relación 1/45 hasta 1/90 aparecen anillos amarillos debidos a precipitado mezcla de ioduros de Ag y Pb. Hacia los extremos de la tabla se marcan los precipitados continuos obtenidos. (-). El fenómeno observado dentro de la zona B, por el cual aparecen anillos blancuzcos de IAg y amarillos de mezcla, se puede describir en la forma siguiente. Aparece primero un pequeño precipitado blancuzco, luego del cual están los citados anillos de igual color, muy finos y cercanos al precipitado. Luego de un corto espacio vacío, aparece un gran precipitado amarillento, hacia el final del cual se pueden notar varios anillos amarillos bastante próximos entre sí y sumamente gruesos. Se nota que al hacerse mayor la cantidad de Pb^{2+}, disminuyen los anillos blancos hasta aparecer como precipitado contínuo (aunque separado del amarillo) y aún en adelante confundirse del todo ambos precipitados.

Intentamos explicar el fenómeno basándonos en los trabajos de difusión diferencial de M. Antelman (55) que trabajó tambien con precipitaciones en gelatina con otros métodos. Colocó gelatina al 8% en vidrio de reloj y congeló; luego agregó mezclas de cationes a resolver (0,2 a 0,4 ml) en el centro dejando difundir unos minutos.

Finalmente agregó reactivos sobre la superficie, capaces de reaccionar con los iones buscados.

Con un caso similar al nuestro, difundió mezcla de $(NO_3)_2$ Pb y NO_3 Ag usando I K como reactivo, encontró una zona interna amarilla (atribuída a $Pb^{2+} + Ag^+$) y una externa blanca (atribuída a Ag^+). Su conclusión (basada en el estudio de muchas mezclas) es que la resolución es siempre incompleta pues solo se separa el catión mas veloz, quedando el otro contaminado. Así solo se puede identificar Ag^+ en esta mezcla, pues el Pb^{2+} aparece en el precipitado amarillo en mezcla con Ag^+. Aplicando este criterio a nuestro trabajo, vemos invertido el

/....

órden de los precipitados, pues aparece primero el blanco de Ag^+ y luego el amarillo de la mezcla. Esto se explica, pues según la velocidad de los cationes, la primera zona de gelatina - I K alcanzada lo será por los iones más rápidos (Ag^+) quedando éstos precipitados en el lugar, pues el reactivo ya está incorporado a la gelatina. El resto de la solución ($Ag^+ + Pb^{2+}$) pasan a formar mas adelante el precipitado amarillo conjunto de sus ioduros.

Lo interesante de nuestro trabajo es haber obtenido doble periodicidad (en los casos ya mencionados) para los precipitados de IAg y ioduro de $Ag^+ + Pb^{2+}$.

Plomo - mercurio.

No hay periodicidad en las condiciones probadas.

3.1. Reconocimientos diferenciales. Posibilidades

De todo lo expresado sobre ensayos cualitativos, podemos decir que en algunos casos hay buenas posibilidades de identificación de determinados cationes, por aparición de periodicidades con características diferenciales respecto a otros.

Los mejores resultados se han obtenido en los siguientes casos:

A) Manganeso: Como oxinato pardo amarillento, anillos gruesos bien separados del precipitado, fáciles de medir.

Son observables en concentraciones entre 95 y 0,02 g/lt. Mn^{2+}, tanto como cloruro, sulfato ó nitrato.

Es reconocible también en presencia de los siguientes metales:

	Relación	Mn^{2+} g/lt.
Cu - Mn	13,5 : 1 y 1,35 : 1	0,96 y 19
Co - Mn	1,1 : 1	0,96 y 19
Al - Mn	1 : 1 y 10 : 1	0,96 y 9,6
Cr - Mn	0,7 : 1	9,6

(en relación 7 : 1 es negativa la identificación)

/....

	Relación	Mn^{2+} g/lt.
Co - Mn	1,5 : 1 y 15 : 1	0,96 y 9,6
UO_2^{2+} - Mn	2,8 : 1 y 28 : 1	0,96 y 9,6
	(en relación 19 : 1 no es reconocible Mn)	
Ni - Mn	1 : 1 y 10 : 1	0,96 y 9,6
Cd - Mn	1,9 : 1 y 19 : 1	0,96 y 9,6
Zn - Ni - Co - Mn	1/0,4 /1/1	9,6

B) Molibdeno : Como oxinato amarillo verdoso, con anillos ténues, anchos en concentraciones desde 20 hasta 0,2 % de molibdato amónico.

También es reconocible en presencia de $(NO_3)_2$ Mn en relaciones 1/100 y 100/1 para concentraciones de molibdato desde 0,2 hasta 18 %.

C) Cobre, cobalto, níquel, aluminio, zinc y cadmio: Sus oxinatos, sólo muestran algunas propiedades distintivas como para intentar un criterio primario de identificación. En estos casos pueden identificarse contrastando los anillos resultantes con series patrón.

D) Plata : Es reconocible por los anillos pardo - rojizos de su precipitado con dicromato en concentraciones entre 6 y 190 g/lt. de Ag^+ . Con Cl^- (> 0,005 %) es mas fácilmente apreciable la periodicidad del $Cr_2O_7Ag_2$.

También se identifica Ag^+ en mezcla con Pb^{2+} por periodicidad de su ioduro en relaciones desde 1 : 45 hasta 1 : 70 (Ag/Pb) con Ag^+ = 0,63 g/lt. Con dicromato se la identifica en presencia de Pb^{2+} en relaciónes 1,33 : 1 y 4,15 : 1 con Pb^{2+} y concentración de Ag^+ de 36 y 45 g/lt.

E) Plomo: Por la periodicidad de su ioduro entre 31 y 62 g/lt. de Pb^{2+}, tanto en forma de nitrato o acetato.

5.2 Ensayos Semicuantitativos

5.2.1 Oxinato Manganoso

Se comenta a continuación la influencia de la concentración de ión manganoso, sobre el número de anillos en variados tiempos y con igual anión (nitrato). En la tabla XXV aparecen datos para concentraciones entre 95 y 19 g/lt.

/....

de Mn^{2+}, viendo que en general se cumple que:

número de anillos = f (tiempo, $[Mn^{2+}]$). (Fotografías 1 y 2)

No obstante aparecen varias contradicciones en los resultados, atribuíbles como ya dijéramos, a la desaparición de algunos anillos en ciertos ensayos, sobre todo cuando su número es elevado o el tiempo transcurrido muy largo.

Los datos de mejor concordancia, se han obtenido para concentraciones entre 9,6 y 0,009 g/lt. de Mn^{2+}, un resumen de los cuales se ve en la tabla XLIX, en la que aparece el número de anillos en cada una de las condiciones.

Tabla XLIX

Conc. Mn^{2+} g/lt	15	20	25	40	45	50	55	65	70	80	90	95	110	140
9,6 ≥ 10	10		12	15	17	20	20		21	22				
4,8 ≥ 5			7		(9)				(11)		13	14		15
3,8 4	6	(11)	(9)		13	13	14		15	16				
2,4 ≥ 2.5			(6)		(8)				(10)		10	11		12
1,9 ≥ 2	4		7	(7)	11	11	11		12	12				
0,96 1	4	(8)	7	10	10	10			11	11				
0,38 0.4	3	3	4	5	(4)	(4)	(4)	6	(4)	(4)				
0,28 ≥ 0.3		2	2	2	3	3	3	3	3	3				
0,19 ≥ 0.2		2	2		3	3	3		3	3				
0,095 ≥ 0.1		1	1		1	2	2		3	3				
0,076 0.08	1		1											
0,038 ≥ 0.04	0	1	1	1	1½	2	2		2	2				
0,019 ≥ 0.02	0	0	0	1				1	1	1			1	
0,009 ≥ 0.01		0	0	0	0	0	0		1					

/....

Se marcan entre paréntesis los valores que no coinciden con la tendencia general de su grupo, ya sea tomada en serie horizontal o vertical. A pesar de estas anomalías, puede verse que hay una relación bien clara, que nos marca el aumento del número de anillos visibles con el aumento de la concentración de catión y también con la duración de los ensayos. Se ilustra la relación entre número de anillos y tiempo para varias concentraciones de Mn^{2+} en la figura Nº 1, apareciendo una serie de curvas cada vez más alejadas de las abscisas cuanto mayor es su concentración.

Se puede tomar como último límite de formación de anillos, 0,019 g/lt de Mn^{2+}, puesto que el siguiente ensayo con 0,009 g/lt dió resultado positivo reción a 1 s 70 horas.

Los ensayos de identificación de Mn^{2+} en los líquidos a difundir, nos dicen que aproximadamente a las 25 horas ya ha difundido la totalidad del Mn^{2+}. Ensayos de variación de pH de la solución difusora, indicaron que las variaciones del número de anillos están dentro de lo normal para duplicados de igual concentración; así para 3,8 g/lt. Mn^{2+} a las 45 horas se obtuvo a :

pH	5,1	11 - 10	anillos
	4,0	10 - 9	"
	3,5	9	"

En la figura Nº 2, se vé la relación entre (Mn^{2+}) g/lt. y los anillos formados, tomando logaritmos de tales concentraciones, obteniéndose como resultado series de puntos agrupados en líneas definidas para ensayos a diferentes tiempos. Esto nos indica que el fenómeno seguiría una marcha determinada por una ecuación del tipo siguiente:

$$\log \left[Mn^{2+}\right] = a\, N_{t,T} + C$$

siendo : $N_{t,T}$ número de anillos a una temperatura fija t ºC y al tiempo T (en horas).

Siendo en la figura, a la pendiente se nota que es a la vez función del tiempo. (entre 15 horas y 55 horas).

/....

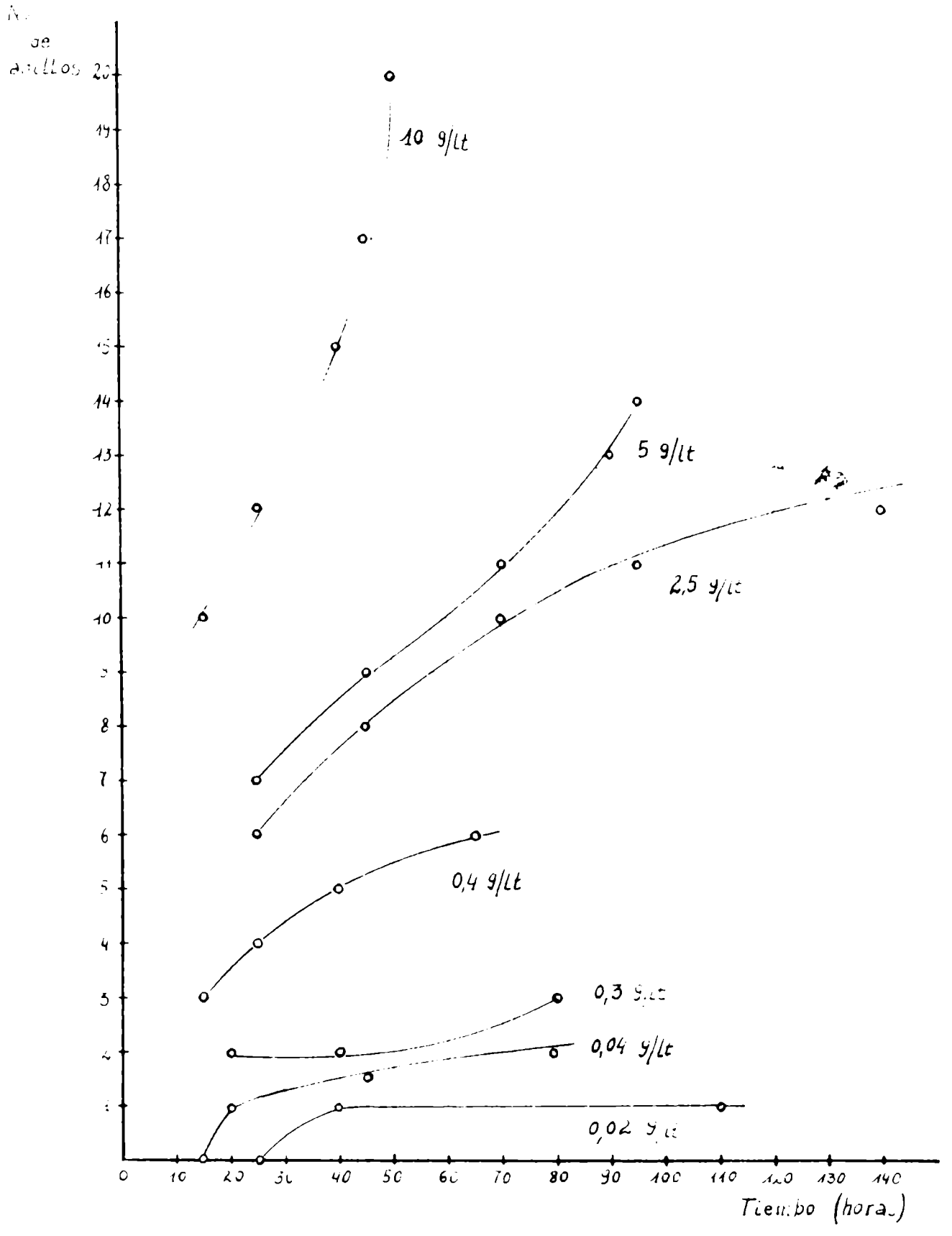
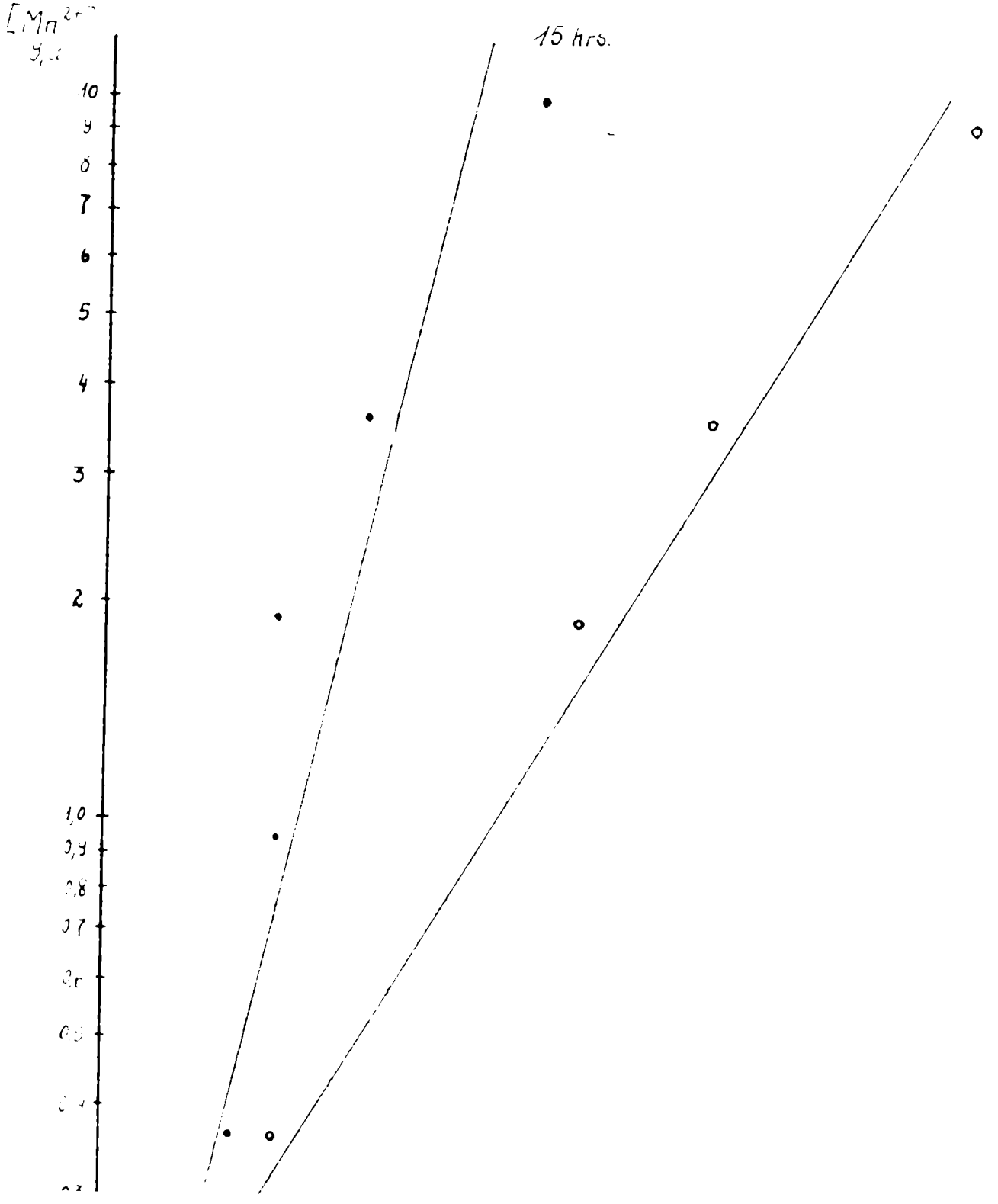


FIG. 1.- Relación entre número de anillos de oxinato manganoso y tiempo (conc. de Mn^{2+} entre 10 y 0,02 g/lt)


[Mn2+]
15 hrs.
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1,0
0,9
0,8
0,7

5.2.1 Oxinato molibdénico

Se resumen los números de anillos obtenidos entre 20 y 0,2% de molibdato de amonio para variados tiempos (en horas)

Tabla 4

Concentración de Sal %	TIEMPOS (EN HORAS)							
	20	24	40	50	70	90	120	140
20		5	9	10	14	15		
10		(1)	8	9	12	13	(10)	
5	0	(3)	7	8	10	13		
2		6	6	6	8	10		
1	0	4	5	5	6	8		
0,5	0	(5)	5	5	5	6		7
0,2	0	(5)	5	(4)	(4)	6		6

Hay algunas anomalías a las 24 horas pero en adelante los resultados indican que, al igual que con Ox_2Mn, el número de anillos es función de la concentración de sal difusora y del tiempo. En la Fig. 3 vemos la relación entre número de anillos y tiempos, agrupándose nuevamente los datos en curvas que se apartan de las abscisas con mayores concentraciones de sal. En la Fig. 4 se ilustra la relación de log. de % sal y número de anillos obtenidos a las 40 y 70 horas.

Podemos también aquí suponer los puntos obtenidos como pertenecientes a rectas lo que nos daría la ecuación que describe el fenómeno:

$$\log \left[\text{Molibdato}\right] = {}^{a}N_{t,T} + C$$

teniendo $N_{t,T}$, a y C igual significado que en el caso de Ox_2Mn.

Se comprobó que aún a las 90 horas la difusión de molibdato no era total, a diferencia del caso Mn^{2+}.

/....

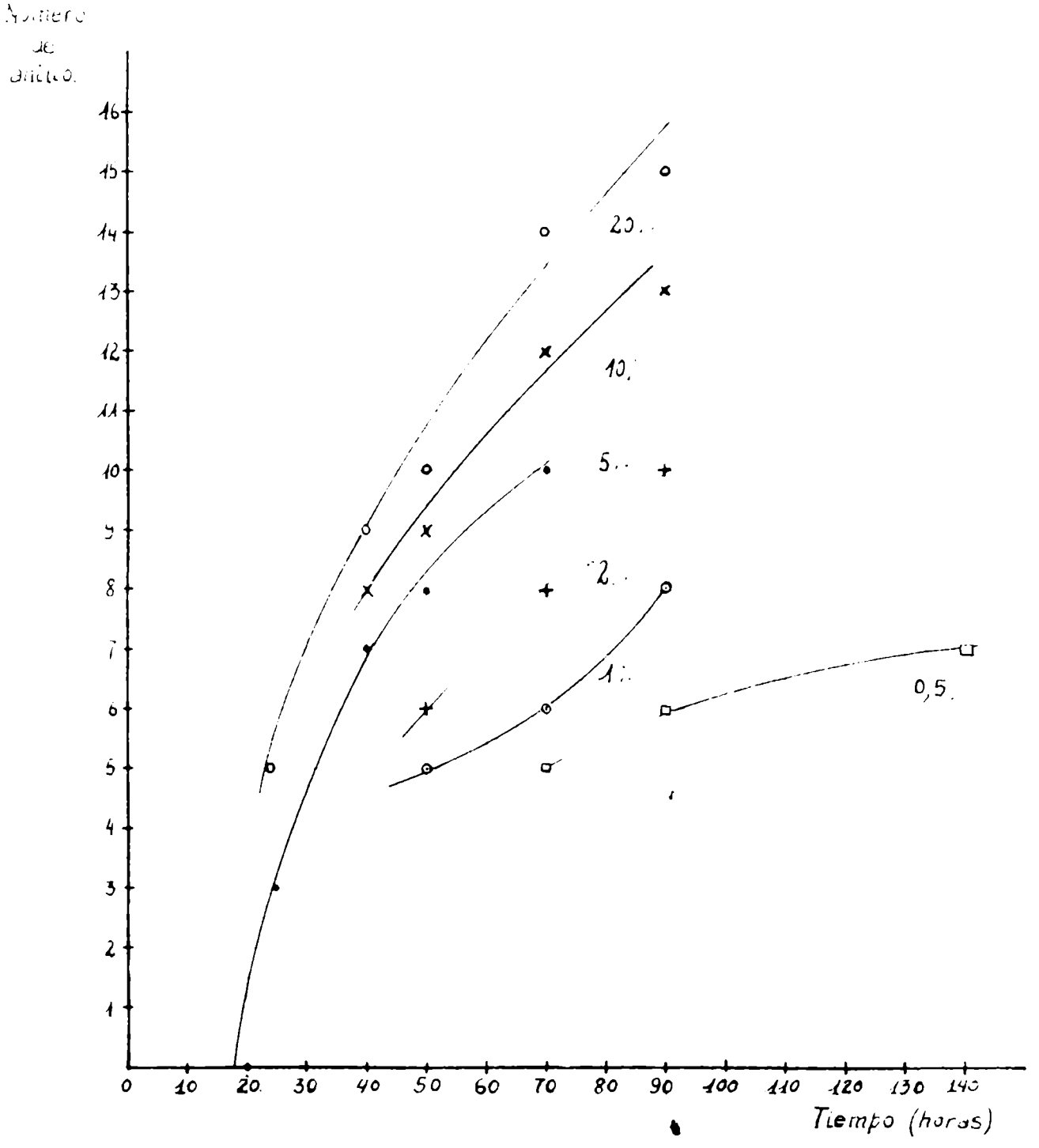


FIG. 3.- Relación entre número de anillos de oxinato molibdénico y tiempos.(conc. de molibdato amónico entre 20 y 0,5 %)

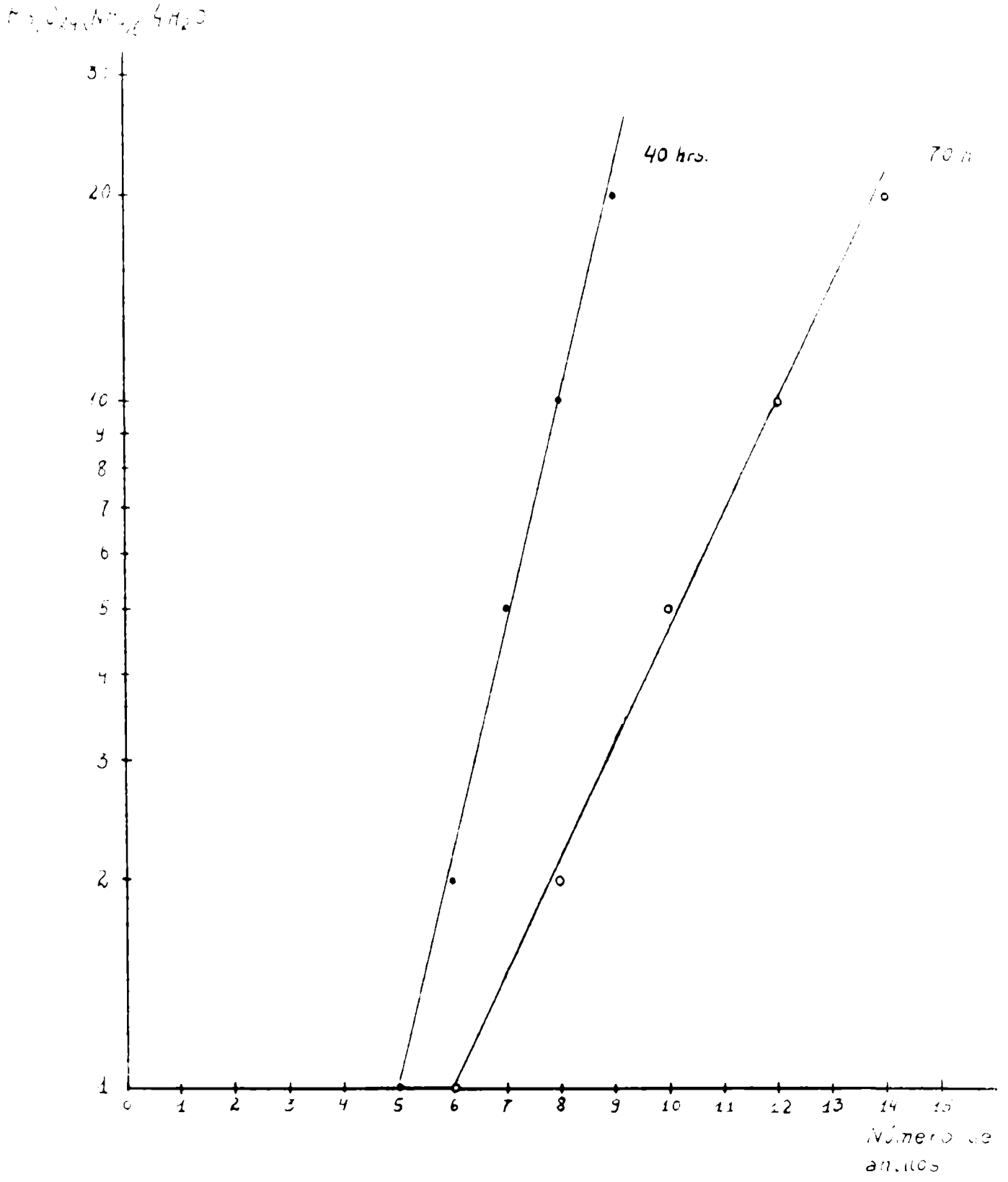


Fig. 4.- Oxinato molibdénico. Relación entre porcentaje de molibdato amónico y el número de anillos.

5.2.3 Posibilidades de los ensayos semicuantitativos.

Se ha visto en los ensayos semicuantitativos realizados con manganeso y molibdato precipitados con oxina, que es posible una determinación aproximada de la concentración de sus sales por recuento del número de anillos a una temperatura y tiempo dados, tal como nos proponíamos demostrar.

Para manganeso, entre 9,6 y 0,02 g/lt de Mn^{2+}. Se obtienen resultados aceptables, dentro de las limitaciones de este tipo de precipitaciones. Resultados más inciertos se tuvieron en el ámbito de 95 a 19 g/lt. aunque también se comprobó que hay relación directa entre la concentración y el número de anillos (Tabla XXV).

En cuanto al molibdato de amonio, las pruebas realizadas entre 20 y 0,2% de sal revelaron tambien resultados concordantes con nuestras suposiciones.

En ambos casos una representación de las concentraciones vs. número de anillos para iguales tiempos, nos lleva a ecuaciones del tipo:

$$\log \left[Me\right] = a\ N_{t,r} + C$$

Donde $\left[Me\right]$ representa la concentración de la sal o del metal en g/lt.

Las constantes a y C varían según los casos estando a afectada en general por el tiempo de ensayo.

Estudiando el gráfico Nº 2 para oxinato manganoso vemos que para ensayos realizados en 15 horas la aparición de cada anillo corresponde a una variación de 1,1 g/lt. de Mn^{2+} llegando con cifra a 0,55 g/lt. para ensayos de 55 horas.

En el caso del oxinato molibdénico (gráfico 4) esos valores son de 4,75 % (como molibdato de amonio) por anillo para 40 horas y 2,33 % por anillo a las 70 horas.

Estas serían las aproximaciones mínimas que pueden conseguirse en las condiciones citadas y para los sistemas estudiados.

En cuanto al ensayo en sí, podemos decir que es sumamente lento en general, obteniéndose los mejores datos en aproximadamente 2 ó 3 días.

/....

Puede tratarse de acelerar el proceso por centrifugación lo que se probó en principio pero que deberá estudiarse a fondo pues presenta varios problemas en su realización práctica. Esto se debe a que en tubos comunes anchos, se produce precipitación contínua, suponiéndose que podrán encontrarse periodicidades con capilares que deberán contener el reactivo interno con la gelatina y la solución difusora al mismo tiempo.

5.3 Ensayos varios sobre Oxinato Manganoso

A) Efecto de la temperatura

En el curso de los trabajos de tipo cuali-semicuantitativos realizados, se verificó el efecto retardatorio de las bajas temperaturas sobre el número de anillos aparecido. Esto sirvió de base para ajustar la temperatura del ensayo a 15 ± 2°C.

B) Efecto de la inclinación de los tubos

Se confirmó lo experimentado por Katsurai y Ikeun (26) aún en inclinaciones no experimentadas por ellos (70° y 85°). Puede agregarse que las diferentes inclinaciones no influyen sobre el número de anillos obtenidos, según se vé en la tabla XXIII.

C) Influencia de la concentración Mn^{2+} sobre la constante de aparición.

Se comprobó una clara influencia de la concentración de Mn^{2+} sobre la constante de aparición, según se vé en la tabla siguiente:

/....

Tabla II

% $(NO_3)_2$ Mn	Mn^{2+} g/lt.	K = Constante de espaciado (según III - 3.1)
50	95	1,04
42	80	1,06
34	65	1,06
25	47	1,09
20	38	1,07
18	34	1,09
15	27	∿ 1,10
10	19	1,10
5	9,6	1,10 - 1,19
2,5	4,8	1,12
2	3,8	tiende a 1,30
1,25	2,4	1,13
1	1,9	1,23 - 1,35
0,5	0,96	tiende a 1,50
0,2	0,38	tiende a 1,44

Se nota que a medida que las soluciones se van haciendo más diluídas, la relación de espaciado se hace mayor, tendiendo a 1,50 en las últimas determinaciones que se realizaron (con 0,4 g/lt. Mn^{2+}).

Según se aclara en la fórmula III de la sección III, la relación de espaciado se toma entre la distancia desde el precipitado contínuo a un anillo dividida por la que va desde el mismo punto al anillo anterior.

Se vé así que en las soluciones más diluídas los anillos se distancian mas de lo que es normal en soluciones mas concentradas.

/....

D) Influencia de distintos aniones componentes de la sal manganosa difusora

Con los datos vistos en la tabla XXIV y agrupándolos según las concentraciones de Mn^{2+} se obtuvo la siguiente tabla:

Tabla LII

$[Mn^{2+}]$ g/lt.		56 a 47			42 a 37			28 a 25		
Anión		Cl^-	$SO_4^=$	NO_3^-	Cl^-	$SO_4^=$	NO_3^-	Cl^-	$SO_4^=$	NO_3^-
Horas	16	6	7	-	5	8	6	5	8	5
	23	8	7	-	7	8	-	7	8	-
	72	12	16	>3	12	16	-	11	16	-
	91	13	18		14	17	9	12	16	9
	142	13	20		14	20	-	12	17	-
	pH	4,6	2,5	4,0	4,8	3,0	4,1	5,0	3,5	4,2

Se observa un escalonamiento en el número de anillos influenciado por el anión en la siguiente forma:

$$SO_4^= > Cl^- > NO_3^-$$

Se sospechó también alguna posible influencia del pH, pero hemos visto en 5.2.1 que para 1,6 unidades de variación de pH hay 1 - 2 anillos de diferencia. En este caso es algo mayor esa diferencia, que llega a 6,7 y 5 anillos según los casos.

5.4 Mecanismo del fenómeno de Liesegang.

Luego de discutir los resultados obtenidos en los diversos ensayos descriptos, agruparemos los hechos principales del fenómeno de Liesegang tratando de explicar sus fases más salientes.

/....

1) El hecho de que el fenómeno de Liesegang sea reproducible, para prácticamente todos los iones en variadas concentraciones, dentro de ciertos límites, según lo visto en nuestros ensayos semicuantitativos, significa que debe seguir un proceso que en líneas generales se repite en igual forma, y no es específico de sustancia particular alguna. Sabemos que este fenómeno se puede obtener sin gelatina, simplemente en agua por difusión.

2) En todos los ensayos se ha verificado que la longitud de las separaciones es mayor que la longitud de las bandas o anillos.

3) Además se verifica que la longitud de las separaciones va aumentando progresivamente, por lo cual cada anillo se va formando cada vez a distancias mayores (expresado ya por la relación de Jablynsky).

4) La longitud de las bandas, en la mayoría de los casos, también tiende a aumentar con el número de orden.

5) <u>Ión externo</u>.- Puede decirse que su concentración va disminuyendo progresivamente al difundir y precipitar en las zonas anulares.

Esta disminución hace que a veces no se alcance el Ps , produciéndose una zona libre de precipitado. Varía así continuamente hasta no dar mas precipitado, tendiendo a cero, pero debemos recordar que se renueva por provisión ilimitada, de solución externa. Así la alternancia del proceso da lugar a las bandas.

6) <u>Ión interno</u>.- Al llegar al momento en que deja de formarse precipitado, el frente líquido con concentración de ión externo menor que la correspondiente a la precipitación, arrastra ión interno concentrándolo hasta alcanzar el Ps , cuando llega el ión externo de reposición, por provisión ilimitada y comenzar a formar una nueva banda de precipitado.

La concentración de ión interno debe variar en forma discontínua desde el final de cada banda (Ao), hasta el principio de la siguiente.

En las figuras 5 y 6 se expresan gráficamente algunos de los fenómenos citados. En la fig. 5 se vé la disposición de los anillos formados y los espacios interanulares.

/....

En la fig. 6 se han representado las variaciones de concentraciones (del ión externo e interno) expresadas como logaritmo en función de la sucesiva aparición de anillos.

Se ha tomado como ejemplo el caso de precipitación siguiente:

$$A^{2-} + 2C^{+} = AC_2$$

$$(A^{2-})\ (C^{+})^{2} = Ps$$

donde Ps sería el producto de solubilidad en gelatina.

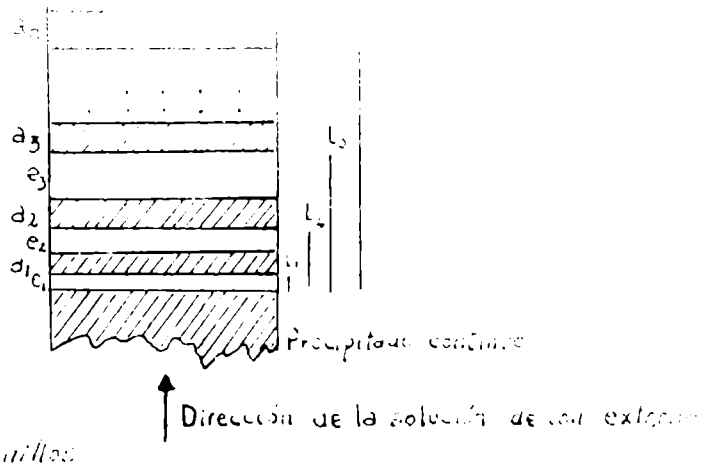
7) Resumiendo, al avanzar el ión externo, precipita de acuerdo al "producto de solubilidad" en gelatina. Como consecuencia de continuar la difusión, el frente de solvente queda libre de ión externo y actúa como "lavador" del ión interno. Cuando la provisión de ión externo, por no haber precipitado donde ya ocurrió esto y tampoco mas adelante por el frente de solución muy diluída, llega luego a la zona donde el ión interno se va acumulando por lavado y comienza a precipitar de nuevo.

Este proceso se repite y da lugar al fenómeno periódico que estamos estudiando.

Es lógico, en esta interpretación, que la zona inter-precipitado, sea cada vez mayor, y a su vez mayor cada capa de precipitado, porque el ión interno es lavado también en un espesor mas grande.

8) Se propone el nombre de Liesegrafía, a todos estos fenómenos de precipitación periódica estudiados, en honor de Liesegang y teniendo en cuenta que tiene similitud con la cromatografía de precipitación.

/....



a = longitud de anillos

e = longitud de los espacios libres

L = distancia desde el final del precipitado continuo hasta el principio de

FIG. 5.- Disposición de anillos de Liesegang.

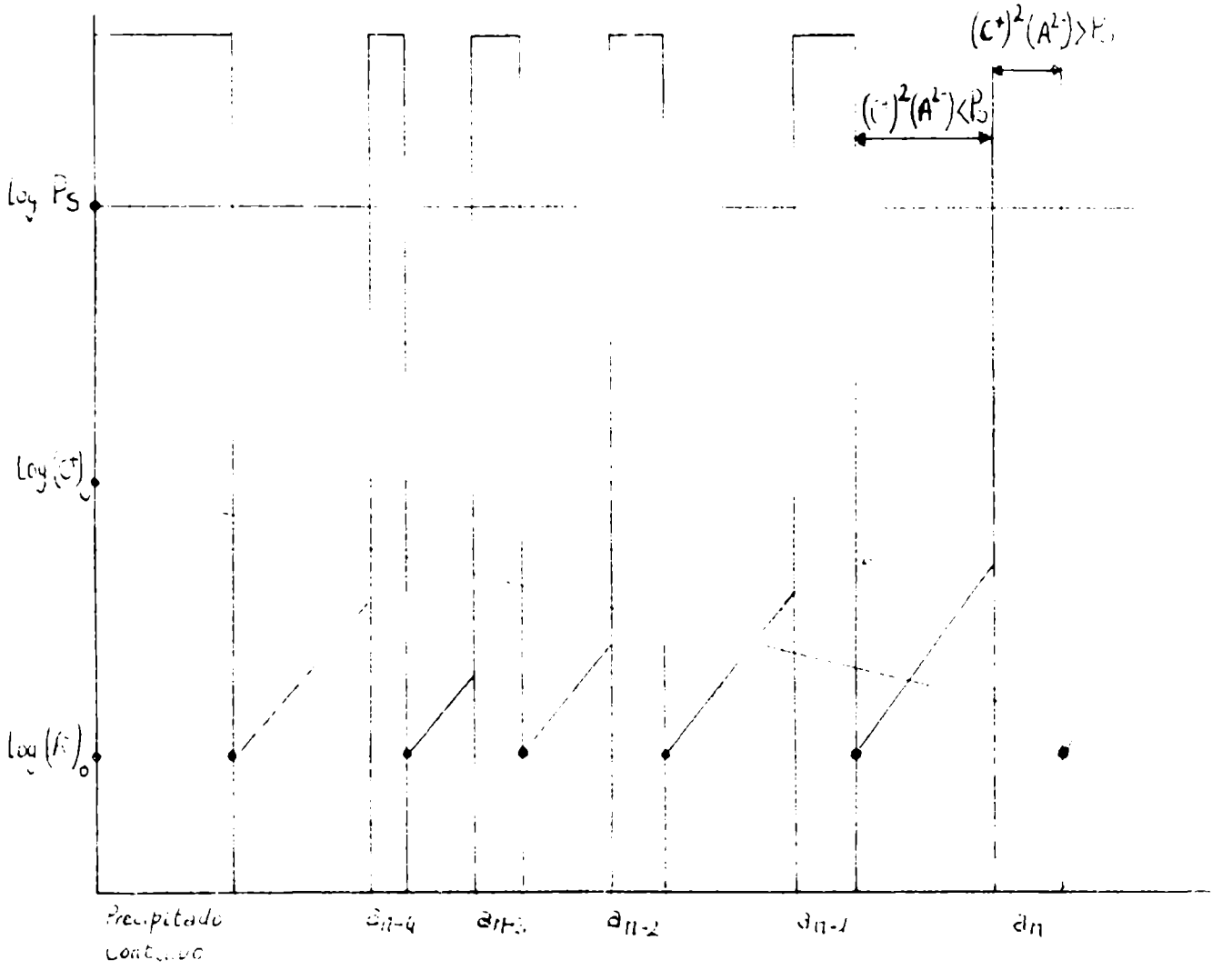


FIG. 6.- Variación de las concentraciones iónicas con el número de

V I CONCLUSIONES

Los trabajos realizados incluyen distintas posibles aplicaciones del fenómeno de Liesegang en el campo de la química analítica.

Estas aplicaciones no tienen antecedentes conocidos dentro de la bibliografía consultada que abarca aún los trabajos más recientes.

Se han estudiado las posibilidades de identificación diferencial para varios cationes en precipitados de tipo orgánico (8-hidroxiquinolinatos) y algunos inorgánicos.

Los mejores resultados, entre los oxinatos, se encontraron con manganeso y molibdeno tomados solos y de a pares. Además en el caso del manganeso se lo identificó en mezcla con cobre, cobalto, aluminio, cromo, calcio, uranilo, zinc, níquel y cadmio, indicándose en cada caso los límites de concentración adecuados y aquellos para los cuales los cationes incluídos en la mezcla actúan como interferencia en todos los casos, la presencia de Fe^{3+}.

Como posibilidades mas remotas, se mencionan dentro de los oxinatos, la identificación de cobre, cobalto, níquel, aluminio zinc y cadmio.

En soluciones incluyendo cationes del grupo III - B, pudo identificarse manganeso en presencia de zinc, níquel y cobalto, simultáneamente, dándose las condiciones del ensayo al igual que para mezclas ternarias con cobalto y níquel, las que fueron negativas.

En cuanto a los ensayos con precipitados inorgánicos, se cocentan ensayos típicos con $Cr_2O_7Ag_2$ en variadas condiciones, incluyendo ensayos en presencia de variadas cantidades de cloruros.

Se identifica plomo como ioduro a partir de su nitrato o acetato, por las características de la periodicidad obtenida.

/....

Los cloruros y bromuros de los cationes del primer grupo, no se prestan para obtener periodicidades típicas.

En mezclas de Ag^{+} y Pb^{2+} pudo identificarse Ag^{+} en precipitaciones con $Cr_2O_7K_2$ indicándose las condiciones en que ésto fué posible. El mismo resultado se obtuvo en precipitaciones con I K, haciéndose notar la aparición de un fenómeno interesante de doble periodicidad de IAg y IAg + I_2Pb, dándose una explicación al mismo.

Se comentan ensayos semicuantitativos realizados con oxinatos de manganeso y molibdeno donde se obtienen las ecuaciones típicas que representan las relaciones existentes entre la concentración del catión problema y el número de anillos formados en condiciones específicas que se indican.

Completándose el trabajo, con un estudio detallado acerca de las periodicidades observadas con el oxinato manganoso, donde se incluyen el efecto de la temperatura, inclinación de los tubos, variaciones del pH y del anión de la sal manganosa, sobre el número de anillos formados. Además se relaciona la concentración de sal manganosa con la constante de espaciado.

Finalmente, como parte de la discusión se resumen en líneas generales los principales aspectos de nuestra contribución a la teoría general del fenómeno de Liesegang, proponiéndose el nombre de LIESEGRAFIA a los fenómenos de precipitación periódica estudiados.

VII BIBLIOGRAFIA

1.- Moranz, R. H. Tesis (1952)

2.- Moranz, R. H. ; Guerrero, A. Ciencia o Investigación, 16 , 89 (1960)

3.- Lloyd, Morevek ; J. Phys. Chem. 35, 1912 (1931)

4.- Glasstone S., Fisicoquímica Ed. Marín p.1139 (1957)

5.- Ostwald W., Z. Phys. Chem. 23, 365 (1897)

6.- Stern K. H. , Chemical Revs. 54, 79 - 99 (1954)

7.- Jablczynsky K., Bull. Soc. Chim. 33, 1592 (1923)

8.- Joos G., Underlein, Schedlich ; Z. Physik. Chem. Frankfort, 19, 397 - 401 (1959)

9.- Dharadhar R.V. ; Current Sci. (India) 30, 306 - 7 (1961)

10.- Panchenkov G.; Vestnik Moskov Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fis. Khim. 14, 197 - 201 (1959)

11.- Afanasev P.B., Todes O.M. ; Zhur. Fiz, Khim., 25, 1201 - 8 (1951)

12.- Weiser H.B., Collid Chemistry, p. 282 (1947)

13.- Van Oss C.J., Mirsch - Ayalon; Science 129, 1365 - 6 (1959)

14.- Rastogi M.C.; J. Indian Chem. Soc. 29, 206 - 8 (1952)

15.- Goro V. ; Kolloid Z., 159, 135 - 43 (1958)

16.- Mathur P.N., Ghosh S. ; Kollid Z. 159, 143 - 6 (1958)

17.- Goro V. ; Kollid Z., 160, 27 - 9 (1958)

18.- Schaefs U. ; Kollid Z. 128, 92 - 9 (1952)

19.- Mirsch ; J. Polymer Sci. 23, 697 (1957)

20.- Mac Laughin - Fischer ; Kolloid Z. 30, 13 (1922)

21.- Bradford ; Colloid Chem. Vol. I p. 700 (1926)

22.- Bradford ; Boch. Jour. 10, 169 (1916)

23.- Armiker H.J. ; Mocavinni D., Kolloid Z. 192, 57 - 9 (1963)

/....

24.- Chatterji - Dhar ; J. Phis. Chem. 28, 41 (1924)

25.- Bradford ; Kolloid Z. 30, 364 (1922)

26.- Katsurai T., Hikman H. ; Kolloid Z. 132, 34 - 5 (1953)

27.- Stern K. ; J. Colloid Sci. 9, 349 - 37 (1954)

28.- Proktor A. ; Nature, 175, 556 - 7 (1955)

29.- Prager S. ; J. Chem. Phys. 25, 279 - 83 (1956)

30.- Proktor A. ; J. Colloid Sci. 11, 150 - 7 (1956)

31.- Chatterji A.C., Bhagwan H. ; J. Colloid Sci. 13, 232 - 6 (1958)

32.- Buzagh A., Frakney V. ; Kolloid Z. 181, 10 - 13 (1962)

33.- Kohlweit M. ; Z. Physik Chem. (Frankfurt) 32, 1 - 26 (1962)

34.- Leduc S. ; Colloid Chem. Vol. II p. 78 (1928)

35.- Lloyd F. ; Colloid Chem. Vol. II (1928)

36.- Yanagihara A. ; J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 75, 292 - 5 (1954)

37.- Yanagihara A. ; J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 76, 161 - 5 (1955)

38.- Cordier S. ; Trav. Soc. Pharm. Montpellier, 15, 116 - 18 (1955)

39.- Morse Pierce ; Z. Physik. Chem. 45, 589 (1903)

40.- Van Hook, A. ; Colloid Chem. Vol. V p. 513 (1944)

41.- Henron, J. Z. ; Bull. Math. Biophys. 15, 121 - 41 (1953)

42.- Mooka, F. H. Voguilla, L. ; J. Colloid Sci. 16, 455 - 61 (1961)

43.- Van Hook, A. ; J. Phys. Chem. 42, 1201 (1938)

44.- Lauffer, M. ; Biophys. 1, 205 - 13 (1961)

45.- Tsang, T. ; J. Appl. Phys. 32, 1518 - 20 (1961)

46.- Crank ; The Mathematics of Diffusion (1956)

47.- Buzagh, A. , Frakney, V. ; Kolloid Z., 150, 97 - 108 (1957)

48.- Salvinien, J. ; Publs. Sci. et tech. ministere air (Franco) Nº N.T. 59, 57 - 67 (1956)

/....

49.- Lilmtta, A. , Spain, J. ; Deport. of Chemistry and Chem. Eng. Michigan College of Mining. and Tech., Houghton, Michigan (Comunicación personal).

50.- Spain, J. ; Anal. Chem. 32, 1622 - 4 (1960)

51.- Strain, H. ; Anal. Chem. 31, 819 (1959)

52.- Antelman, M.; Aby D., Kauffman G. ; Anal. Chem. 31, 829 (1959)

53.- Strain, H. Murphy G. ; Ann. Chem. 24, 51 (1952)

54.- Milano, Cotini ; Chimica e Industria (Milano); 35, 346 (1953)

55.- Antelman M. ; Anal. Chem. 26, 1218 - 1219 (1954)

56.- Olonovich, Porozov ; Siritnova ; Ukrain. Khim. Zhur. 25, 509 - 11 (1959)

57.- Mathur P.B., Lakshmanan, J. Colloid. Sci. 15, 205 - 8 (1960)

58.- Morse ; J. Phys. Chem. 34, 1554 (1930)

59.- Veil, S. ; Compt. rend. 234, 1879 - 80 (1952)

60.- Varma K., Ghosh S. ; Kolloid Z. 133, 32 - 4 (1953)

61.- Shemyakin F. ; Sbornik Nauch. Rabot Moscou Farm. Inst. 2, 182 - 3 (1958)

62.- Teack B. Kratohvil S. (Zagreb); Archiv. Kem. 24, 67 - 70 (1952)

63.- Dharashwar B.V.; Current Sci. (India); 30, 336 - 7 (1961)

64.- Feency R., Bennett, N. ; Nature; 180, 979 - 80 (1957)

65.- Kholthoff - Sandell ; Tratado de Química Analítica Cuantitativa Ed. Nigar, 3ª Ed. 1956

66.- Sandell E.B., Colorimetric determination of Traces of Metals, p. 180; Interscience, 3ª Ed. 1959

67.- Vogel, Arthur I. ; A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis 3rd edition Longman's. pag. 109.- (1961)

68.- Lundell, F. ; Hoffman, J. ; Outlines of Methods of Chemical Analysis. Wiley and Sons. 8ª Ed. (1958)

69.- Flagg J. ; Organic Reagents used in Gravimetric and Volumetric Anal. (1948)

70.- Treadwell ; Tratado de Química Analítica Cualitativa ; Ed. Marín 6ª Ed. (1949)

Apéndice

Fotografías

En el curso del trabajo se han tomado algunas fotografías para ilustrar el mismo.

En la Nº 1 se ve la serie de ensayos Nº 42 a las 72 hrs. de iniciado el mismo. Se trata de nitrato manganoso difundiendo en oxina gelatina. Las concentraciones de Mn^2 son: en g/lt. 9,6 - 3,3 - 1,9 - 0,96 - 0,38 - 0,28 - 0,19 0,09 - 0,04 - 0,02 y 0,01.

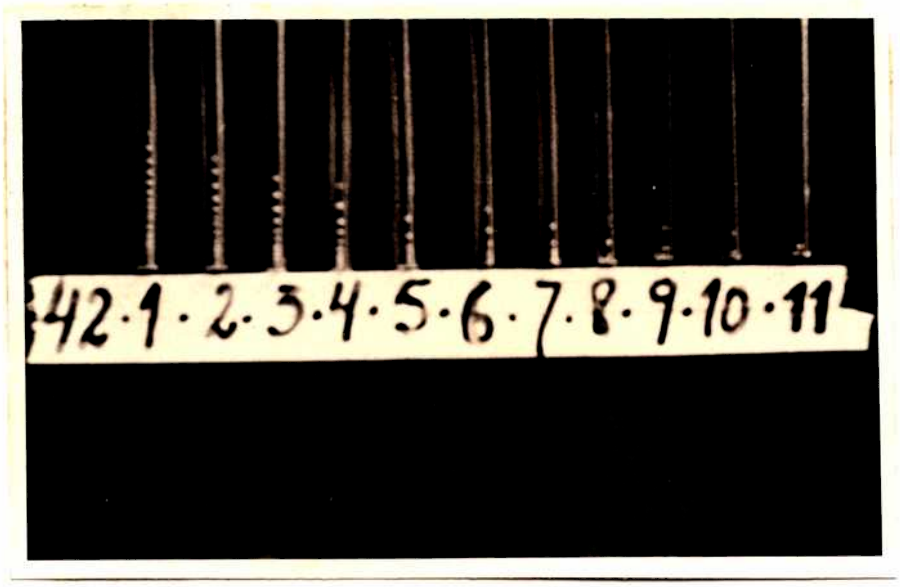
Nº 2. Idem a la Nº 1 con la serie Nº 47 a las 45 hrs. donde la Mn^2 en g/lt. fue de: 96 - 77 - 57 - 38 - 29 - 19 - y 9,6.

Nº 3. Oxinato manganoso, periodicidades obtenidas con inclinación de los tubos a 70 y 85º Mn^2 g/lt. 19.

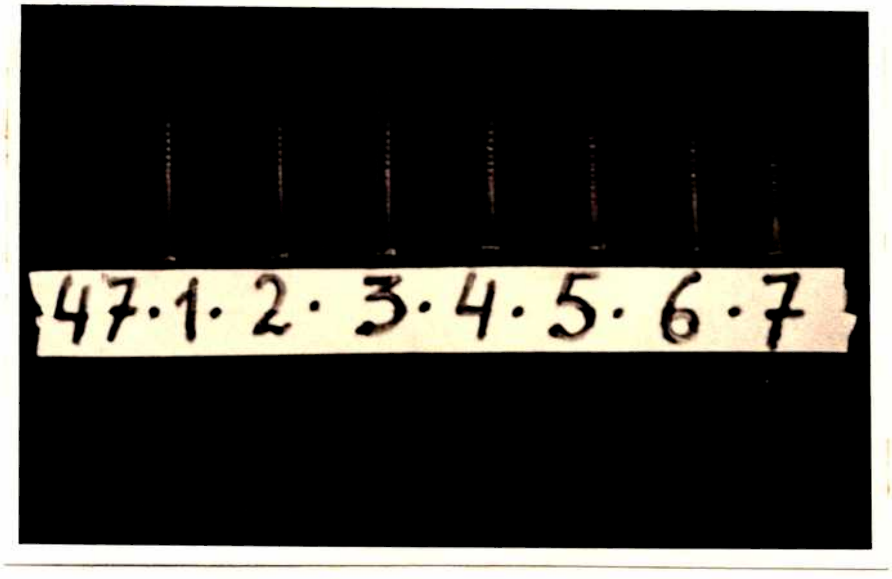
Nº 4. Serie 46, Nros. 3 - 5 y 9, enfocándose con lupa el Nº 9 donde se ven anillos de Ox_2Mn en la siguiente solución (en %) Mn/Co/Ni/Zu. 5/5/5/0,5. Tiempo 45 hrs.

Nº 5. Idem a la Nº 4 enfocando el número 3 donde se ven anillos de Ox_2Mn en sistema de Mn/Co. (5/5) en %.

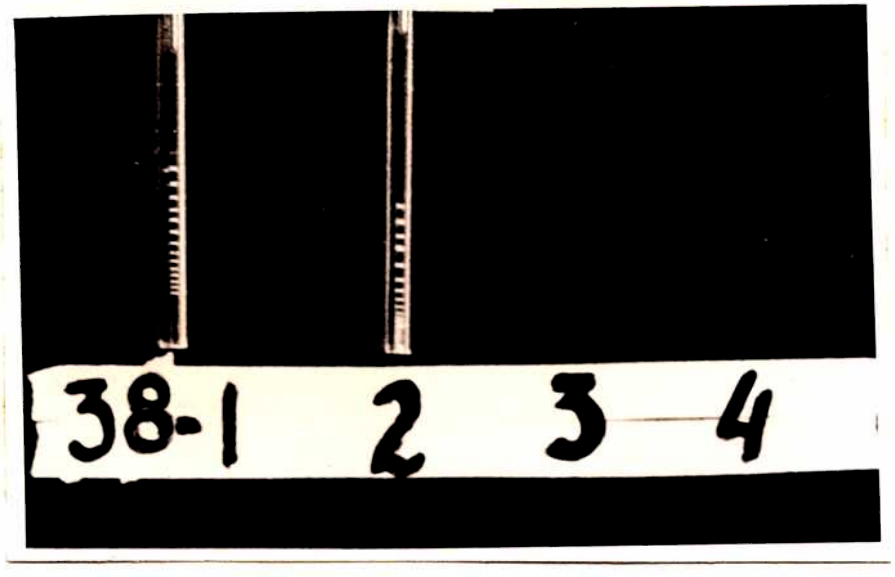
Nº 6. Idem que 4 y 5. Se enfoca el ensayo Nº 5 donde se ven anillos de Ox_2Mn en sistema de Mn/Ni (5/5) en %.



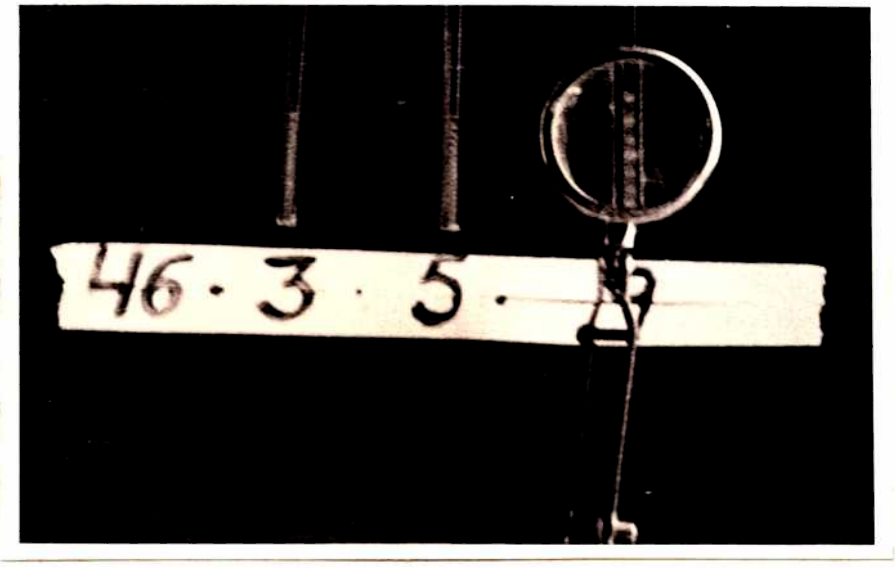
FOTOGRAFIA Nº 1



FOGRAFIA Nº 2

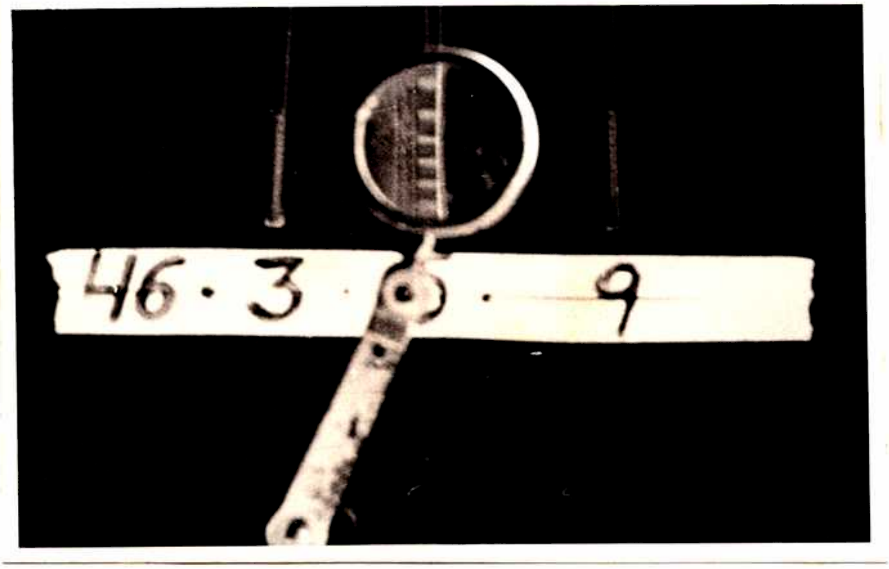


FOTOGRAFIA Nº 3



FOTOGRAFIA Nº 4

FOTOGRAFIA Nº 5



FOTOGRAFIA Nº 6