

METODO NUEVO DE DETERMINACION CUALITATIVA, DE CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO, SIN SEPARARLOS

* JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ UMAÑA

INTRODUCCION

Este trabajo es una continuación de otro, aparecido en la Revista *Chimia Colombiana* (1). Se trata de resolver uno de los problemas más viejos del Análisis Cualitativo: por un método exclusivamente químico, distinguir entre Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} .

El análisis clásico separa los tres iones, lo cual es relativamente laborioso. Además, la caracterización de cada uno de ellos se hace por la coloración que dan sus sales a la llama.

El presente método procura, hasta donde es posible, no separar los tres iones; se puede decir que es la aplicación del principio preconizado en "Teoría y Método Nuevos de Química Analítica Cualitativa" por G. Charlot (2), pero llevado al extremo, puesto que éstos tres iones tienen un comportamiento químico muy semejante. Sin embargo por semejante que sean hay pequeñas diferencias en solubilidades de algunas de sus sales y diferencia de estabilidad en sus complejos (sobre todo con el EDTA). En esas sutiles diferencias se basa éste trabajo.

Si se hace énfasis, en algunas partes del presente texto, sobre los libros de G. Charlot, es debido a que este autor trata el Análisis Químico Cualitativo desde un punto de vista diferente a como lo hace el Análisis Clásico.

Hay dos formas de enfocar el problema del análisis cualitativo de iones (descartando los métodos instrumentales). *Primera:* Como

* Profesor Asociado del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia.

se hace en el Análisis Clásico: separando cada ión de los demás y luego poniéndolo en evidencia por una reacción que le sea característica. *Segunda:* Como lo hace G. Charlot y el autor del presente trabajo: no separar de los demás el ión que se va a determinar sino buscar un reactivo específico para él. Como ésto último no se consigue fácilmente, se procede a enmascarar los iones que den reacciones similares o impidan la reacción con el ión buscado, sin separarlos.

Sin embargo, los dos puntos de vista anteriores no se aplican a veces de una manera muy rigurosa; en ciertos casos puede haber una mezcla de los dos métodos. Se dará a continuación un ejemplo de cada uno de ellos para aclarar lo expuesto anteriormente.

A) *Algunos casos en que la Marcha Clásica no separa los iones en su totalidad.*

En la marcha clásica no se separan el Cu^{+2} y el Cd^{+2} sino unir una vez que se han formado sus complejos amoniacales — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ y $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ — se divide la solución en dos tubos de ensayo; en el uno se determina el Cu^{+2} , en presencia de cadmio, acidulando con CH_3COOH y añadiendo $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ el cual da con el Cu^{+2} un precipitado rojizo, no interfiriendo en esta reacción el Cd^{+2} . En el otro tubo se determina el Cd^{+2} añadiendo KCN que forma un complejo estable con el Cu^{+2} (*se enmascara el Cu^{+2} sin separarlo del Cd^{+2}*) y se agrega tioacetamida, precipitándose únicamente CdS, amarillo.

En el método clásico se encuentran otros ejemplos como el de la determinación de Ni^{+2} en presencia de Co^{+2} y viceversa.

B) *Algunos casos en que en la marcha según Charlot sí se llevan a cabo separaciones.*

En el método de G. Charlot, lo califico así por no llamarlo Marcha Analítica Moderna, la determinación de Ca^{+2} en presencia de Sr^{+2} y Ba^{+2} se lleva a cabo de la siguiente manera:

Precipitación como oxalato: "El oxalato de calcio se precipita hacia un pH de 4. Se obtiene un precipitado blanco, los otros iones susceptibles de precipitar al estado de hidróxido o de oxalato se mantienen en solución por medio del EDTA. Un exceso de nitrato de aluminio impide que el calcio forme complejo con el EDTA".

Ensayo: "A una gota de solución problema agregar una de solución de EDTA, una de nitrato de aluminio, cuatro de solución tampón y dos gotas de oxalato de amonio. Dejar reposar por cinco minutos al baño de maría".

Especificidad: "El Sr^{+2} y Ba^{+2} dan, en las mismas condiciones, la misma reacción. Se les *debe precipitar* en forma de sulfato en medio ácido de tal manera que la mayoría del Ca^{+2} quede en solución. Para llevar a cabo ésto añadir una gota de HCl y dos de sulfato de amonio, poner al baño de maría por cinco minutos, *centrifugar*, tomar una gota de la *solución sobrenadante* e investigar en ella el calcio como se dijo anteriormente".

Los anteriores párrafos, entre comillas, han sido traducidos del libro de G. Charlot (3).

En éste caso se ve claramente la separación hecha de acuerdo a la Marcha Clásica.

Al final de éste trabajo, en el numeral 7, se hará una comparación del método nuevo, expuesto en los numerales siguientes, con los varios que tienen G. Charlot y otros autores.

El procedimiento tratado en este estudio se ha ensayado con éxito en algunos cursos de Química Analítica Cualitativa, verificados en los cinco semestres anteriores en el Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

1. *Fundamentos teóricos.*

Los iones de los metales alcalino-térreos forman muchos compuestos poco solubles en agua y relativamente poco complejos con aniones.

El agente complejante utilizado en el presente trabajo ha sido el EDTA (ácido etilendiaminotetracético) que, por simplificación se formulará como H_4Y . La molécula de éste ácido posee cuatro hidrogeniones y sus constantes de disociación son:

$$K_1 = 1 \times 10^{-2}; \quad K_2 = 1,7 \times 10^{-3};$$

$$K_3 = 5,5 \times 10^{-7}; \quad K_4 = 5,35 \times 10^{-11}.$$

La base del método consiste en formar precipitados con los tres iones y tratarlos con complejos entre el EDTA y un metal de transición para que éste último sea desplazado por los iones Ca^{+2} , Sr^{+2} o Ba^{+2} , según el caso, existentes en el precipitado. El ión de transición, desplazado de su complejo, se detecta con un indicador de metales.

1.1. *Complejos usados:* En el artículo de la Revista *Química* (1) se había empleado la sal disódica del EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) y el ión desplazado era el hidrógeno, que se ponía en evidencia con un indicador de pH.

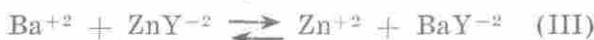
Reacciones:



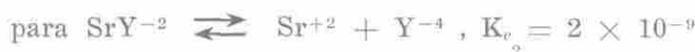
Sin embargo los precipitados debían lavarse muy bien para eliminar los H^+ u OH^- que había antes de la precipitación y así poder determinar únicamente los H^+ procedentes de las reacciones anteriores; es decir, la suspensión del precipitado debía ser prácticamente neutra lo cual es difícil de conseguir. Además, el pH de la disolución no podía estar regulado (tamponado) puesto que la distinción cualitativa de los iones Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} dependía de la cantidad de H^+ liberado.

El método descrito en el presente trabajo es más fácilmente practicable ya que el ión desplazado no es el H^+ sino el Zn^{+2} .

Los equilibrios utilizados son:



Las constantes de disociación de los complejos que intervienen en las reacciones anteriores son:



A simple vista se deduciría que, debido a la mucho mayor estabilidad del complejo ZnY^{-2} (Zn-EDTA) con respecto a los complejos que forman los iones de los metales alcalino-térreos con el mismo agente complejante, el ión Zn^{+2} no podría ser desplazado por ninguno de ellos de su complejo. Sin embargo, el EDTA (H_4Y) es un ácido débil, de tal manera que la concentración de Y^{-4} varía con el pH de la disolución. Para cualquier complejo con el EDTA se puede definir una constante K' como el producto de K (la constante de disociación del complejo) por una función del pH: (3 y 4)

$$K' = K f(\text{pH}) \quad (\text{IV})$$

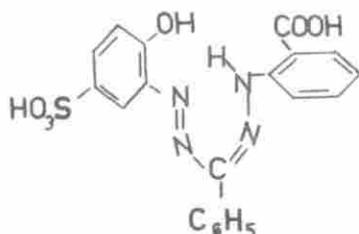
K' es la constante aparente o condicional del complejo dado.

En la gráfica 1, se puede apreciar la variación de la constante aparente de los complejos M-EDTA para los iones Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} y Zn^{+2} ; se observa que para valores de pH mayores que 12 (aproximadamente), las constantes aparentes de los complejos de los iones de los metales alcalino-térreos comienzan a ser mayores que la del ión Zn^{+2} y por tanto, a valores de pH elevados, puede ser desplazado dicho ión de sus complejos con el EDTA por los otros tres.

1.2. *Precipitados adecuados*: Los iones de los metales alcalino-térreos se han precipitado en forma de sulfitos, sulfatos y una mezcla de fluoruros y yodatos, según el elemento que se vaya a determinar sea calcio, estroncio o bario, respectivamente.

1.3. *Indicadores empleados*: Para la detección del Zn^{+2} desplazado se emplearon Zincón y Ditizona.

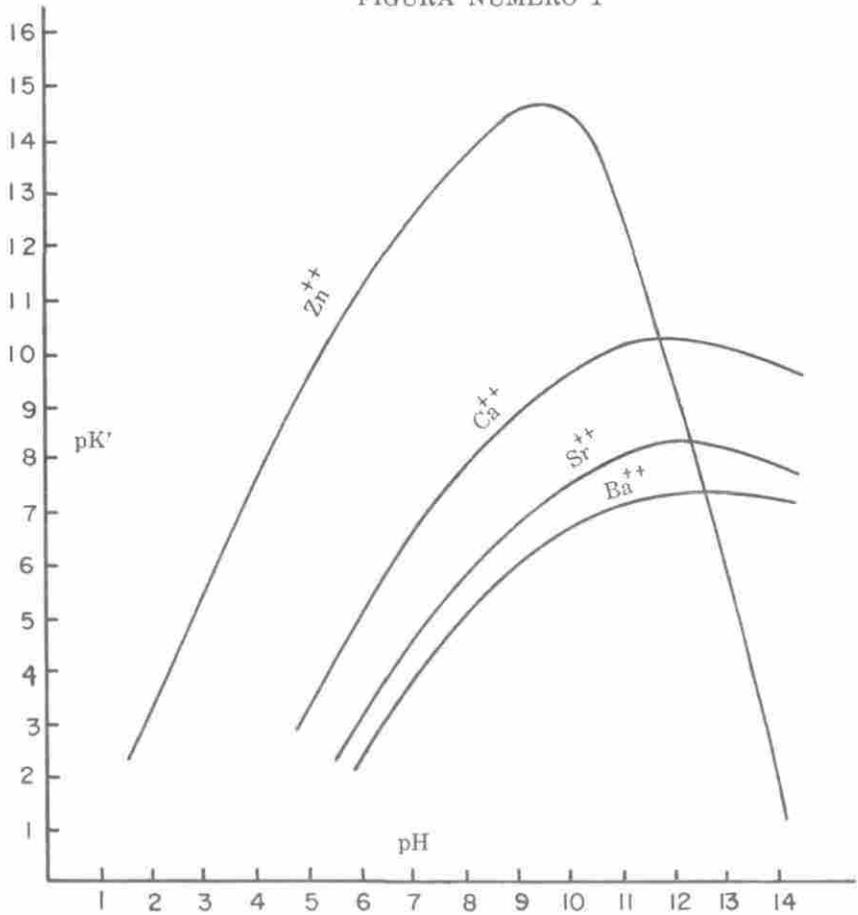
1.3. A) *Zincón*: El zincón es el 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformacil-benceno, de fórmula: (5).



Es un ácido insoluble en agua y forma complejos coloreados con algunos iones, especialmente con Cu^{+2} y Zn^{+2} . Se ha utilizado como indicador en disolución de NaOH, teniendo color anaranjado en medio alcalino. En medio ácido, cuando el pH es inferior a 4, es violeta. Con Cu^{+2} y Zn^{+2} forma, en medio alcalino, complejos de color azul. La solución alcalina de zincón se conserva alrededor de dos meses.

1.3. B) *Ditizona*: La ditizona o difeniltiocarbazona, que por simplificación se puede simbolizar como HDz, es insoluble en agua pero soluble en NaOH por formación de ditizonato de sodio. La solución alcalina es amarilla y forma con el Zn^{+2} un ditizonato de color rojo intenso. La solución de ditizona en NaOH es poco estable y se conserva sólo por unos días.

FIGURA NUMERO 1



Variación de la constante aparente de los complejos M-EDTA, para los iones Zn^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} y Ba^{++} , con el pH.

2. Factores que afectan las determinaciones cualitativas de Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} y reactivos empleados.

Antes de considerar los factores que afectan las determinaciones de Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} , por el método aquí expuesto, conviene dar unas explicaciones generales de cómo se efectúa cada ensayo.

El precipitado de $\text{CaSO}_3 + \text{SrSO}_3 + \text{BaSO}_3$ o de $\text{CaSO}_4 + \text{SrSO}_4 + \text{BaSO}_4$ o de $\text{CaF}_2 + \text{SrF}_2 + \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, según se vaya a determinar Ca^{+2} , Sr^{+2} o Ba^{+2} , se suspende en un volumen de 3 a 5 ml. de solución acuosa saturada de un electrolito (generalmente NaCl o KCl). Añadiéndose luego una a dos gotas de solución de NaOH 1M; una a dos gotas del indicador (zincón o ditizona) y una gota de una solución del complejo ZnY^{-2} (Zn-EDTA) que contiene cantidades variables de EDTA libre (Y^{-4}), siendo las relaciones de ZnY^{-2} a Y^{-4} condicionadas al ión que se va a determinar y al indicador empleado.

Experimentalmente se han investigado cuatro factores que deben tenerse en cuenta para estandarizar el método y obtener resultados satisfactorios y reproducibles en todos los casos; ellos son:

- 1) La concentración de la solución del electrolito en la que se va a hacer la suspensión del precipitado.
- 2) La concentración del NaOH .
- 3) La composición de la disolución del complejo Zn-EDTA .
- 4) La concentración de la disolución del complejo Zn-EDTA .

2.1. *Concentración de la solución del electrolito:* En la práctica se ha observado que los precipitados reaccionan muy lentamente con el complejo ZnY^{-2} si se hace la suspensión en agua pura. Tanto la velocidad de la reacción entre el precipitado que contiene el ión alcalinotérreo que se va a determinar como su sensibilidad, se incrementan notablemente si se suspenden en soluciones de electrolitos (NaCl , KCl , NaNO_3 , etc.) para este trabajo se hicieron los experimentos con soluciones saturadas de NaCl y KCl . Este comportamiento de los precipitados es debido al incremento de su solubilidad por la fuerza iónica que presentan las soluciones de electrolitos que no contienen ión común con aquellos.

La estandarización de la concentración del electrolito es muy sencilla, puesto que se trata de obtener una solución saturada de NaCl o de KCl . La solubilidad del NaCl varía muy poco con la temperatura y aun cuando la del KCl varía en mayor grado, si se considera la temperatura ambiente (entre 15 y 25°C) el cambio

en la concentración de la solución saturada no afecta los resultados si se mantienen constantes los otros tres factores.

Se ha observado que entre más concentrada sea la solución del electrolito es más claro y rápido el viraje del indicador. Se puede sin embargo trabajar con soluciones más diluidas de cualquiera de las dos sales (1M; 2M, etc.) pero para obtener los mismos resultados analíticos se debe, por compensación, aumentar la concentración de la solución de NaOH o variarse la relación entre el ión Y^{-4} y el ZnY^{-2} en la solución del complejo.

2.2. *La concentración del NaOH:* Se ha observado experimentalmente que a mayor concentración de NaOH más fácilmente queda en libertad el Zn^{+2} del complejo con el EDTA. Por ejemplo, en la diferenciación entre Sr^{+2} y Ba^{+2} , precipitados como $SrSO_4$ y $BaSO_4$, se trata de que el $BaSO_4$ no libere suficiente Zn^{+2} para hacer virar el indicador (zincón o ditizona) y el $SrSO_4$ sí lo haga. Si la concentración del NaOH es de 1 a 2M se consigue este efecto agregando una gota de la disolución a 5 ml. de la suspensión. Pero si la concentración es mayor que 2M, el $BaSO_4$ también hace virar el indicador o si es mucho mayor, no virará ni con el $SrSO_4$ ni con el $BaSO_4$ porque el Zn^{+2} ha formado el complejo $Zn(OH)_4^{-2}$ (zincato).

Se puede trabajar con concentraciones de NaOH algo superiores a 2M siempre y cuando se compense el efecto de la liberación de mayor cantidad del ión Zn^{+2} , bien por el aumento en la proporción de Y^{-4} sobre el ZnY^{-2} en la solución del complejo, o diluyendo la solución del electrolito en la que se lleva a cabo la suspensión del precipitado.

2.3. *La composición de la disolución del complejo Zn-EDTA:* La composición de la solución del complejo Zn-EDTA depende del ión que se va a determinar (Ca^{+2} , Sr^{+2} o Ba^{+2}) en presencia de los otros dos y del indicador empleado. Las relaciones molares de ZnY^{-2} a Y^{-4} varían de 1 mol de ZnY^{-2} por 0,1 moles de Y^{-4} (para determinar Ca^{+2} , empleando zincón como indicador) a 1 mol de ZnY^{-2} por 0,7 moles de Y^{-4} (para determinar Ba^{+2} , empleando ditizona como indicador) (ver tabla 1).

2.4. *Concentración de la disolución del complejo Zn-EDTA:* Como se vio anteriormente, en cada ensayo se añade una gota de la solución del complejo de composición determinada por el ión que se va a investigar, a 5 ml. de suspensión del precipitado, pero la concentración de la gota influye también en el viraje del indicador. Se ha observado que cuanto más diluida sea la solución del

complejo más fácilmente vira el indicador debido a que la dilución anula más rápidamente el efecto del ión Y^{-4} libre sobre el equilibrio y el ión Zn^{+2} queda más fácilmente en libertad. Recuérdese que tanto el zincón como la ditizona son bastante sensibles a la presencia del ión Zn^{+2} y aunque la solución del ión ZnY^{-2} sea diluida viran si queda en libertad el Zn^{+2} .

Se puede ilustrar lo anterior con un ejemplo concreto. Para la determinación de Sr^{+2} en presencia de Ba^{+2} se precipitan mezclados $SrSO_4$ y $BaSO_4$, empleando zincón como indicador, se requiere una gota de solución de complejo cuya relación molar es de 1 de ZnY^{-2} por 0,3 de Y^{-4} . Esta mezcla se obtuvo haciendo reaccionar 10 ml. de $ZnSO_4$ 0,2M con 13 ml. de Na_2H_2Y 0,2M, de tal manera que la solución resultante presenta una concentración 0,087M de ZnY^{-2} y 0,0261M en Y^{-4} . Si la anterior solución se diluye con agua 1 a 3, el indicador (zincón) vira con el $BaSO_4$ y desde luego con el $SrSO_4$. Para compensar este efecto de dilución se puede emplear una solución de diferente composición, por ejemplo la obtenida mezclando 10 ml. de $ZnSO_4$ 0,2M con 17 ml. de Na_2H_2Y 0,2M (la relación molar de éste es de 1 de ZnY^{-2} a 0,7 de Y^{-4}), si se diluye ahora 1 a 3 con agua vira solamente el indicador con el $SrSO_4$ y no con $BaSO_4$ (el mismo efecto obtenido con la primera solución sin diluir o sea la 0,087M en ZnY^{-2} y 0,0261M en Y^{-4}).

2.5. *Observaciones:* Por lo visto anteriormente, los cuatro factores tratados están interrelacionados de tal manera, que al variar uno de ellos se pueden modificar uno o varios de los demás para producir el mismo efecto.

Se concluye que hay una gran variedad de mezclas de composiciones diferentes que cumplen la misma función. La estandarización del método es sencilla aunque ésta sea algo cuantitativa.

Para que este procedimiento sea eficaz y confiable, sin necesidad de tomar demasiadas medidas, se preparan cantidades apreciables de la solución en que se va a suspender el precipitado con el objeto de emplearla en muchas determinaciones. La solución preparada para almacenar estará saturada con NaCl; llevará NaOH (en la cantidad necesaria) y el complejo Zn-EDTA (en la cantidad y composición requerida) de tal manera que, una vez puesto el precipitado en cualquier porción de ella, no necesitará sino de la adición del indicador para verificar la presencia o ausencia del ión buscado. Por ejemplo, se sabe que para la determinación de Sr^{+2} en presencia de Ba^{+2} se requiere poner en suspensión el precipitado en de 3 a 5 ml. de solución saturada de

NaCl, agregar una gota de NaOH (aproximadamente 1M) y otra del complejo Zn-EDTA de relación molar 1 de ZnY^{-2} por 0,3 de Y^{-4} . Para obtener algo más de 500 ml. de esa solución bastará tomar 500 ml. de solución saturada de NaCl y añadir 100 gotas de NaOH, aproximadamente 1M y 100 gotas de solución del complejo Zn-EDTA de la composición mencionada anteriormente.

La ventaja evidente de la solución así preparada es la de no depender ya del volumen, es decir que el precipitado se puede suspender en 5, 10, 2, 1 ml. o lo que se quiera de ella y agregarle el indicador (zincón en este caso) virando siempre a azul en presencia de Sr^{+2} y permaneciendo anaranjado si no está presente dicho ión.

Los valores del pH de la solución así obtenida se encuentran en la tabla 1, para cada ión a determinar.

La solución se debe conservar bien tapada para evitar la pérdida de alcalinidad por el CO_2 del aire. El vidrio parece no afectar la composición del complejo Zn-EDTA.

3. *Determinación de Ca^{+2} en presencia de Sr^{+2} y Ba^{+2} .*

Aquí se describirán dos métodos:

3.1. *Determinación del Ca^{+2} por desplazamiento del Zn^{+2} de su complejo con el EDTA:* A la disolución que contenga los tres iones y que generalmente es ácida, se le añade una gota de amarillo de alizarina (intervalo de viraje de pH de 10 a 12,1); siendo incoloro para valores de pH inferiores a 10 y amarillo para valores superiores a 12,1 un exceso de solución de Na_2SO_3 y, gota a gota, una solución de NaOH agitando hasta que el indicador vire a amarillo. Se lleva a ebullición y se centrifuga el precipitado que consta de $CaSO_3 + SrSO_3 + BaSO_3$, se desecha el líquido sobrenadante, se pone el precipitado en suspensión en un volumen de 3 a 5 ml. de solución saturada de NaCl, agitando, se añade una gota de solución de amoníaco 4M, una gota de solución del complejo Zn-EDTA (relación molar 1 de ZnY^{-2} a 0,1 de Y^{-4}) y una o dos gotas de zincón, se mezcla bien. En presencia de calcio el indicador vira de anaranjado a azul.

En ausencia de calcio permanece anaranjado. Se puede detectar la presencia de calcio aun cuando esté presente en una relación molar de 1 a 10 con los demás iones.

3.1. A) *Observaciones:* El pH de la solución en que se pone el precipitado es aproximadamente 10,8. Se puede conseguir también este valor añadiendo solución diluida de NaOH al NaCl, en vez de amoníaco.

TABLA 1

RESUMEN DE LAS CONDICIONES QUE DEBEN CUMPLIRSE PARA LA DETERMINACION CUALITATIVA DE LOS IONES

⁺² ⁺² ⁺²
Ca, Sr y Ba.

	IONES A TRATAR			
	CON ZINCON			CON DITIZONA
	Ca ⁺²	Sr ⁺²	Ba ⁺²	Ba ⁺²
Relación molar de Na ₂ H ₂ Y a Na ₂ ZnY en la disolución del complejo. (+)	1a10	3a10	1a10	de 1 a 1, a 7 a 10 (++)
Composición de la solución del electrolito en la que se va a suspender el precipitado.	NaCl sat.	NaCl sat.	KCl y NaF sats.	KCl y NaF saturada en las dos sales.
Concentración del NaOH. (Se añade una gota a 3 a 5 ml. de solución de electrolito).	(+++)	1 M	1 M	1 M
pH aproximado de la solución en que se suspende el precipitado.	11,8	12,5	12,8	12,8
Posible composición del precipitado.	CaSO ₃ + SrSO ₃ + BaSO ₃	CaSO ₄ + SrSO ₄ + CaSO ₄	CaF ₂ + SrF ₂ + Ba(IO ₃) ₂	CaF ₂ +SrF ₂ +Ba(IO ₃) ₂

(+) Estas disoluciones se obtuvieron mezclando Na₂H₂Y 0,2M con ZnSO₄ 0,2M. Por ejemplo, para obtener la 7 a 10 se mezclaron 10 ml. de ZnSO₄ 0,2M, con 7 ml. de Na₂H₂Y 0,2M.

(++) La relación depende de la sensibilidad que se quiera dar a la reacción.

(+++). Se añade una gota de NH₃4M. a de 3 a 5 ml. de disolución de electrolito.

Por otra parte, si se añade más de una gota de NH_3 4M, no vira el indicador a azul en presencia de calcio debido a la formación del complejo $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ con el Zn^{+2} que se pone en libertad del ZnY^{-2} .

Como se mencionó en el numeral 2.5., la solución que lleva el electrolito, el amoníaco y el complejo ZnY^{-2} se puede preparar de una vez en cantidades apreciables, para llevar a cabo muchas determinaciones, pero debe conservarse bien tapada para evitar su reacción con el CO_2 atmosférico con el consiguiente cambio en el pH.

Si la relación molar de Ca^{+2} a los otros iones es inferior a 1/10 se puede hacer un patrón tratando una sal de estroncio con Na_2SO_3 para obtener como precipitado SrSO_3 el cual, una vez centrifugado, se pone en suspensión en la solución del electrolito preparada de acuerdo con lo dicho anteriormente y se compara el color que toma el indicador con el de la solución problema. Si hay poco calcio se debe esperar por un tiempo, generalmente cinco minutos para verificar la comparación. Si hay calcio en la muestra, el tubo que la contiene adquirirá un color más oscuro que el patrón.

La solución del complejo ZnY^{-2} se preparó mezclando 10 ml. de ZnSO_4 0,2M con 11 ml. de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0,2M, el Mg^{+2} no interfiere en la determinación de calcio por este procedimiento.

3.2. *Determinación de calcio sin adición del complejo Zn-EDTA:* En los ensayos verificados con el indicador zincón, se descubrió una propiedad interesante de ésta sustancia. El zincón colorea temporalmente de azul a un precipitado de hidróxido de magnesio — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — y *permanentemente* al mismo hidróxido si está presente el ión calcio.

3.2. A) *Hechos experimentales:* Si a una solución de sal de magnesio se añade una gota de zincón y exceso de NaOH , se forma el precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el zincón, que en solución alcalina presente coloración anaranjada, comunica al precipitado una coloración azul, sin embargo, al cabo de un minuto ésta toma coloración anaranjada-rojiza. Si está presente Ca^{+2} , la coloración azul del precipitado permanece por varias horas.

Nota: Tanto si el precipitado toma coloración azul o coloración naranja, hay evidencia de que el indicador es adsorbido por él.

3.2. B) *Procedimiento:* A 3 o 4 ml. de disolución que puede contener los tres iones (Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2}) se les añade dos gotas de solución concentrada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, una gota de zincón y un exceso de NaOH (el pH debe ser mayor que 12). El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado adsorberá al zincón tomando una coloración azul.

3.2. C) *Observaciones:* El Sr^{+2} y Ba^{+2} no dan la reacción.

En soluciones muy concentradas de cloruros alcalinos, la coloración que adquiere el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no desaparece aún en *ausencia de Ca^{+2}* . Por consiguiente, en presencia de cloruros se debe diluir. Los demás aniones como sulfatos, sulfuros, nitratos, etc. no interfieren.

La disolución de NaOH debe estar libre de carbonatos porque éstos impiden la aparición de la coloración azul o ésta desaparece rápidamente, sobre todo si están presentes Sr^{+2} y Ba^{+2} .

La concentración del indicador influye también en la coloración. Si está muy diluido, es adsorbido solo parcialmente y aunque el precipitado inicialmente es azul, la solución se torna pronto naranja y hace verlo de color morado. Lo mismo acontece si se añade $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ muy diluido.

Las sales amóniacas interfieren; en presencia de ellas debe añadirse un considerable exceso de NaOH.

La sensibilidad de la reacción se aproxima a las 30 p.p.m. de Ca^{+2} .

Cuando la concentración de Ca^{+2} es muy baja se puede comparar la solución con un patrón que sólo contenga Mg^{+2} .

4. *Determinación de Sr^{+2} en presencia de Ca^{+2} y Ba^{+2} .*

A la solución que contenga los tres iones, que debe ser ácida, se le añade un exceso de solución de Na_2SO_4 , una gota de amarillo de alizarina y, gota a gota, NaOH hasta que el indicador vire a amarillo. Se lleva a ebullición la mezcla y se centrifuga, se desecha el líquido sobrenadante. Se añade al precipitado un poco de LiF sólido y se pone en suspensión en agua destilada, llevando de nuevo a ebullición.

Se centrifuga, se desecha el líquido sobrenadante, se pone en suspensión el precipitado en una solución saturada de NaCl (3 a 5 ml.) se agregan una o dos gotas de zincón, una de NaOH 1M y una del complejo Zn-EDTA (relación molar de 1 de ZnY^{-2} a 0,3 de Y^{-4}). (Ver tabla). En presencia de Sr^{+2} el indicador vira de naranja a azul. En ausencia de Sr^{+2} , permanece anaranjado.

Se puede determinar una parte de Sr^{+2} en presencia de cinco partes de Ba^{+2} ; si el estroncio se encuentra en proporción inferior a la anterior se hace un patrón que contenga sólo Ba^{+2} y después del tratamiento indicado se compara con la solución problema. En este caso se puede detectar una parte de Sr^{+2} en 10 partes de Ba^{+2} .

Cuando el Sr^{+2} se encuentra solo o en elevada proporción con respecto al Ba^{+2} , el indicador vira inmediatamente; en caso contrario hay que esperar cinco minutos para hacer la comparación con el patrón.

4.1. *Fundamentos teóricos y observaciones:* La solubilidad molar de los sulfatos alcalinotérreos es, a 25° C: Para CaSO_4 , $1,39 \times 10^{-2}$; para SrSO_4 , $6,16 \times 10^{-4}$ y para el BaSO_4 , $1,04 \times 10^{-5}$.

El sulfato de calcio, el más soluble de los tres, queda en su mayor parte en el líquido que sobrenada después de añadir el Na_2SO_4 y haber cetrifugado el precipitado, el resto se elimina con LiF .



El LiF también anula la interferencia del magnesio que pudiese estar contaminando el precipitado.

Se ha escogido el LiF por su baja solubilidad en agua. La concentración de F^- que da esta sal es lo suficientemente alta para precipitar los poco solubles CaF_2 y MgF_2 y tan baja que no puede transformar apreciablemente en fluoruro al SrSO_4 ya precipitado.

En ausencia de Ca^{+2} y Mg^{+2} no es necesario, desde luego, añadir LiF .

El SrSO_4 , mucho más soluble que el BaSO_4 , da los suficientes iones Sr^{+2} para desplazar al ión Zn^{+2} de su complejo con el EDTA.

Si en vez de zincón se emplea ditizona como indicador hay que variar la composición de la solución del complejo (emplear relación molar de 0,7 de Y^{-4} a 10 de ZnY^{-2}). La ditizona, sin embargo, es poco aconsejable para la determinación de Sr^{+2} en presencia de Ca^{+2} debido a su alta sensibilidad en la detección del Zn^{+2} . Alcanza a virar en presencia de Ca^{+2} (después de haber transformado el CaSO_4 en CaF_2 al agregar LiF y hervir). Para enmascarar el ión calcio es necesario añadir trietanolamina, pero en cantidad moderada, para no afectar la reacción con el SrSO_4 .

5. *Determinación de Ba^{+2} en presencia de Ca^{+2} y Sr^{+2} .*

A la disolución que contenga los tres iones, que debe ser ácida, se le añade otra que contiene NaF y KIO_3 , una gota de amarillo de alizarina y, gota a gota, NaOH hasta que el indicador vire a amarillo. Se lleva a ebullición, se centrifuga el precipitado obtenido y se desecha el líquido sobrenadante. El precipitado se pone en suspensión en una solución saturada de NaF y KCl (3 a 5 ml. de disolución), se añade una gota de zincón y una gota de la solución del complejo Zn-EDTA (relación molar 1 de ZnY^{-2} a 0,1 de Y^{-4} , ver tabla). En presencia de Ba^{+2} el indicador vira de anaranjado a azul. Si no hay Ba^{+2} permanece anaranjado.

Si se emplea ditizona la solución del complejo Zn-EDTA debe tener la relación molar de 1 parte de ZnY^{-2} a 0,7 partes de Y^{-4} .

El viraje será de amarillo a rojo o a anaranjado si hay Ba^{+2} . En ausencia de Ba^{+2} permanecerá amarilla la solución.

5.1. *Fundamentos teóricos y observaciones:* La solubilidad molar de los fluoruros alcalinotérreos es la siguiente: CaF_2 , $1,19 \times 10^{-4}$; SrF_2 , $1,14 \times 10^{-3}$; BaF_2 , $9,49 \times 10^{-3}$. Para el $Ba(IO_3)_2$ es $7,21 \times 10^{-4}$ de tal manera que la mezcla de NaF y KIO_3 precipita al bario como yodato y no como fluoruro. Si están presentes los tres iones en la solución inicial, el precipitado estará constituido por CaF_2 , SrF_2 y $Ba(IO_3)_2$. (Los yodatos de estroncio y calcio son mucho más solubles que los respectivos fluoruros).

Se ha observado experimentalmente que el yodato de bario es capaz de hacer virar los indicadores (zincón o ditizona) al ser suspendido en la solución antes descrita (KCl sat + NaF sat.), no así el BaF_2 a pesar de ser más soluble que el $Ba(IO_3)_2$, seguramente por el efecto del ión común con el NaF que compone la solución del electrolito.

Se puede detectar, con zincón como indicador, 1 parte de Ba^{+2} en 5 de $Ca^{+2} + Sr^{+2}$. Con ditizona aumenta la sensibilidad y si se hace un patrón precipitando una sal de estroncio con la mezcla fluoruro-yodato, etc., se puede determinar una parte de Ba^{+2} por 10 de $Ba^{+2} + Sr^{+2}$, sobre todo si se cambia la composición de la solución Zn-EDTA por la que tenga la relación de una parte de ZnY^{-2} a 0,1 de Y^{-4} ; pero en este caso sí es necesaria la preparación del patrón con la sal de Sr^{+2} . Este patrón tomará coloración anaranjada, mientras que el problema que contenga Ba^{+2} virará a rojo.

6. *Uso del método en la práctica.*

6.1. *Marcha analítica clásica:* Se puede aplicar el método a la marcha analítica clásica de la siguiente manera:

Después de haber separado los iones de los grupos 1, 2, 3 y 4 se precipitan Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} como carbonatos, se centrifuga y lava el precipitado, se añaden unas gotas de HCl y se lleva a ebullición. Se divide la solución resultante en tres porciones. En la primera se determina Ca^{+2} , en la segunda Sr^{+2} y en la tercera Ba^{+2} según lo descrito en los numerales 3.1., 3.2. B), 4 y 5.

6.2. *Marcha analítica moderna:*

6.2. A) *Determinación de Ca^{+2} :* A unas gotas de la solución problema, que puede contener iones de todos los grupos, se añade un exceso de solución de Na_2SO_4 y alcohol absoluto, se calienta a ebullición, se centrifuga y se desecha el líquido sobrenadante. El

precipitado (que puede constar de CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 y pequeñas cantidades de otros iones) se pone en suspensión en agua, agitando. Se agrega exceso de solución de Na_2S , se lleva a ebullición y se centrifuga. El líquido sobrenadante se traslada a otro tubo de ensayo, se le añade una gota de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ concentrado, una gota de zincón y NaOH en exceso. La aparición de la coloración azul que permanece por más de un minuto, indica la presencia de calcio (ver numeral 3.2. B).

6.2. B) *Determinación de Sr^{+2}* : A unas gotas de solución problema, que puede contener iones de todos los grupos, se añade un exceso de solución de Na_2SO_4 , se lleva a ebullición, se centrifuga, se desecha el líquido sobrenadante. El precipitado (que puede constar de SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 , algo de CaSO_4 y pequeñas cantidades de otros iones) se pone en suspensión en agua, agitando. Se agrega un exceso de solución de Na_2S , se lleva a ebullición y se centrifuga de nuevo, se desecha el líquido sobrenadante. El precipitado se vuelve a poner en suspensión acuosa añadiéndole exceso de solución de AgNO_3 , se lleva a ebullición y se centrifuga. Si se ha confirmado anteriormente la *presencia de calcio* se pone el precipitado en suspensión acuosa con una pequeña cantidad de LiF llevándose de nuevo a ebullición y centrifugando. Se procede luego como en el numeral 4. En ausencia de calcio y magnesio se procede como en el numeral 4, pero sin añadir LiF . Si el precipitado es demasiado obscuro (por los sulfuros de metales pesados que pueda contener) se procede como en el numeral 4, pero sin añadir el indicador, dejándolo en suspensión en la solución del electrolito con la gota de NaOH + la gota de ZnY^{-2} por unos minutos, después se centrifuga, se pasa el líquido sobrenadante a otro tubo de ensayo y se añade el indicador (zincón) virando éste último de anaranjado a azul en presencia de Sr^{+2} .

Nota: En el caso de añadir AgNO_3 para eliminar el exceso de S^{-2} no se puede emplear como indicador ditizona por que reacciona con el ión plata dando un color rojo cereza muy intenso, impidiendo observar el viraje ocasionado por la liberación del Zn^{+2} de su complejo Zn-EDTA .

6.2. C) *Determinación de Ba^{+2}* : A unas gotas de solución problema, que puede contener cationes de todos los grupos, se añade un exceso de solución de Na_2S , se lleva a ebullición y se centrifuga. El líquido sobrenadante se traslada a otro tubo de ensayo agregándole solución diluida de ácido acético e hirviendo (para eliminar el exceso de S^{-2}). Se agrega luego la mezcla de $\text{NaF} + \text{KIO}_3$ y se continúa procediendo como en el numeral 5.

Observaciones generales: El exceso de Na_2S no interfiere en la determinación de Ca^{+2} . Sin embargo, para la determinación de Sr^{+2} y Ba^{+2} sí interfiere porque las reacciones de determinación de estos dos iones se verifican a base del Zn^{+2} liberado del complejo Zn-EDTA y, en presencia de S^{-2} , se formaría ZnS bastante insoluble no virando los indicadores.

Como se puede observar en los párrafos anteriores, para eliminar el exceso de S^{-2} se puede recurrir a dos métodos: La adición de un exceso de AgNO_3 o a la adición de un exceso de solución diluida de CH_3COOH . En el primer caso, el exceso de Ag^+ no interfiere en la determinación de los iones alcalino-térreos debido a que ese ión forma un complejo poco estable con el EDTA ($K_{\text{dis}} = 4,78 \times 10^{-8}$) y en exceso de NaCl habrá formado AgCl , poco soluble, que no aporta suficientes iones Ag^+ para desplazar al Zn^{+2} del complejo Zn-EDTA. Sin embargo cuando se emplea AgNO_3 para eliminar el exceso de S^{-2} se debe emplear sólo zincón como indicador y no ditizona. El zincón no reacciona con el ión plata; en cambio la ditizona, inclusive en presencia de AgCl y un gran exceso de NaCl , adquiere una coloración rojo cereza intensa.

Por otra parte, la adición de CH_3COOH diluido para eliminar el exceso de S^{-2} tiene el inconveniente de producir H_2S de olor desagradable. Se emplea diluido el ácido acético para evitar la posible disolución de algunos sulfuros de metales pesados, ya precipitados, tales como el ZnS y el MnS que tienen productos de solubilidad relativamente grandes.

7. Descripción de otros métodos.

Como se puede apreciar, el método anterior sigue bastante bien la Marcha Analítica Moderna. No separa Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} , sino que cada uno es determinado en presencia de los otros dos.

G. Charlot, aunque sigue la Marcha Analítica Moderna en sus primeros libros, en sus últimos ha vuelto a la Marcha Clásica en lo que respecta a estos tres iones. En seguida se describirán brevemente los métodos seguidos por G. Charlot en sus diversos libros.

En su "Teoría y Método Nuevos de Química Analítica Cualitativa", Edición Aguilar, del año 1954, traducido de "Theorie et Methode Nouvelles d'Analyse Qualitative", dice, con relación a los tres iones (7):

«*Reactivos:* Todos los elementos, excepto los alcalinos, deben separarse antes de la investigación de los iones alcalinotérreos.

1) *Investigación de Ba^{+2} y Sr^{+2} :* Rodizonato sódico y tetrahidroxiquinona. El Rodizonato sódico da con las sales báricas un

precipitado o coloración rojos. La misma con el Sr^{+2} . En medio de HCl 0,2M la coloración del Ba^{+2} todavía es visible, la de Sr^{+2} desaparece. En presencia de cromato la coloración del Ba^{+2} desaparece, la de Sr^{+2} permanece. Estos hechos se explican considerando la tabla de solubilidades.

Por desgracia el reactivo es caro y relativamente poco estable. Se ha propuesto un producto análogo que da las mismas coloraciones. Se trata de la tetrahidroquinona, que puede estabilizarse bastante bien por la mezcla de KCl sólido. Esta mezcla se suele denominar T.H.Q.

Reactivos: a) Rodizonato sódico sólido o T.H.Q. El reactivo debe conservarse en frasco parafinado. Es oxidable al aire todavía más fácilmente si está en solución o expuesto a la luz. Cuando hace poco tiempo no se empleó conviene realizar ensayos en blanco para comprobar que las reacciones son siempre positivas.

Preparar un poco de solución de rodizonato (o T.H.Q.) (por adición de algunas partículas a 2 o 3 ml. de agua). La solución debe ser amarilla bastante oscura. No se conserva.

b) HCl 0,5N (1/25).

c) Solución de bromato potásico al 10%.

Ensayos: Las reacciones se efectúan mejor sobre papel. Una gota de solución neutra y una de reactivo se depositan distanciadas algunas milímetros. Por difusión ambas soluciones entran en contacto y una coloración roja nos comprueba la presencia de uno de los iones al menos. Añádanse dos gotas de HCl 0,5N; la coloración debida al estroncio desaparece lentamente. Una decoloración completa indica, por tanto, la presencia de Sr^{+2} solo. En caso contrario puede existir Ba^{+2} solo o Ba^{+2} y Sr^{+2} .

Hágase en el último caso el siguiente ensayo: a una gota de solución añadir otra de cromato de potasio; espérese un minuto y añádase una gota de reactivo. Si había estroncio, la coloración roja aparecerá.

Especificidad: Numerosos iones interfieren, en particular grandes concentraciones de NH_4^+ . Los iones Be^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} y Ce^{+3} no interfieren.

2) *Investigación del Ca^{+2} : Oxalato:* Si la solución contiene bario y estroncio conviene separarlos como sulfatos; seguidamente investigar Ca^{+2} , precipitándolo como oxalato.

Reactivos: Solución saturada de sulfato amónico. Solución saturada de oxalato amónico.

Ensayo: Tómanse dos gotas de solución y hiérvase. Agregar dos gotas de sulfato amónico. Dejar diez minutos al baño de maría. Centrifugar. A unas gotas de solución agregar dos de oxalato amónico y calentar. Espérese unos minutos. Límite de sensibilidad $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{+2}$ por litro (7).

Comentarios: Como se observa, el calcio no se puede determinar por el método anterior sin separarlo de Sr^{+2} y Ba^{+2} .

En cuanto a la determinación de Sr^{+2} y Ba^{+2} , aunque no los separa, emplea reactivos caros e inestables y las reacciones no se verifican en tubo de ensayo sino sobre papel. Siendo éstas lentas.

En el libro de G. Charlot "Análisis Cualitativo Rápido de Cationes y Aniones", Editorial Alhambra 1969, traducido de "Analyse Qualitative Rapide des Cations et des Anions". Dunond et Cie, París (8) aconseja el siguiente método de análisis para los tres iones.

«*Bario. Precipitación como cromato. Reacción:* El cromato bórico, amarillo, precipita en medio regulador acetato. Los iones susceptibles de precipitar como hidróxidos a este pH, se mantienen en disolución en estado de complejos con el EDTA. El bario se libera de su complejo con EDTA por adición de exceso de iones Mg^{+2} .

Reactivos: EDTA (sal disódica del ácido etilendiaminotetracético) 100 gramos por litro.

Solución de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 g. por litro.

Solución de acetato amónico, 300 g. por litro.

Solución de K_2CrO_4 , 300 grs. por litro.

Procedimiento: En un microcono, añádase a una gota de solución, dos gotas de EDTA. Póngase al baño de maría quince segundos. Agrégense una gota de cloruro magnésico, cuatro gotas de acetato amónico y, a continuación, dos gotas de cromato potásico. Manténgase uno o dos minutos al baño de maría.

Concentración límite: 200 p.p.m.

Estroncio: Precipitación del sulfato: Reacción: Se precipita sulfato de estroncio, blanco.

Reactivos: Acido clorhídrico 4N (1/3).

Solución saturada de sulfato amónico.

Procedimiento: En un microtubo, a dos gotas de solución se agregan una gota de ácido clorhídrico 4N y dos gotas de sulfato amónico. Caliéntese al baño de maría durante 5 minutos.

Concentración límite: 300 p.p.m.

Especificidad: El Ca^{+2} , si está en concentración alta (más de 3000 p.p.m.), da un precipitado. Diluya de un poco de solución (dos o tres veces).

El Ba^{+2} y el Pb^{+2} dan la misma reacción. En este caso se precipita previamente el cromato de bario y se mantiene el plomo en solución con EDTA. Opérese como para la identificación de Ba^{+2} ; después de haber precipitado el cromato de bario (al baño de maría), centrifúguese. Tómense tres gotas de solución sobrenadante. Agréguese dos gotas de sulfato amónico saturado. Caliéntese por quince segundos al baño de maría. Añádanse dos gotas de alcohol. Enfríese. Espérese 5 minutos.

Compárese un testigo de prueba, pues puede precipitar el sulfato amónico (insoluble en alcohol).

La concentración límite es entonces 500 p.p.m.».

Comentarios: Como se puede apreciar, en este libro de edición más reciente ya G. Charlot ha abandonado el método de no separar los iones, verificando sucesivas centrifugaciones y separaciones que le van restando sensibilidad al proceso.

En cuanto a la determinación de Ca^{+2} , ya se describió al comienzo de este trabajo y es transcrita de este último libro (ver páginas 3 y 4).

Métodos clásicos: Todos los textos de Análisis Cualitativo clásicos, se limitan a separar los iones mediante métodos más o menos laboriosos como el siguiente:

Una vez precipitados los tres iones como carbonatos (CaCO_3 , SrCO_3 y BaCO_3) se disuelven éstos en HCl, obteniéndose los cloruros, muy solubles en agua. Se debe luego evaporar la solución a sequedad en baño de María para luego tratar los cloruros secos, con alcohol absoluto que disuelve CaCl_2 y SrCl_2 , permaneciendo insoluble BaCl_2 . Se hace la prueba de la presencia de bario por la coloración verde manzana que imparte al BaCl_2 a la llama. Luego hay que verificar una separación más CaCl_2 y SrCl_2 , etc.

8. Conclusiones.

Como se ha podido apreciar, el método expuesto permite determinar cualitativamente los iones de los metales alcalinotérreos de una manera rápida, sin necesidad de separarlos, llevando en esto último una ventaja evidente sobre los ya establecidos.

Aunque en los tiempos actuales los métodos instrumentales han ganado mucho terreno en la Química Analítica debido a su rapidez y precisión, no hay que olvidar que el Análisis Cualitativo es una disciplina básica para el conocimiento del comportamiento químico de las sustancias, reuniéndose en él la práctica y la teoría que el estudiante de Química puede aplicar a otras ramas importantes de esta ciencia.

Aún en la práctica de ciertos métodos instrumentales se requiere de una comprensión amplia de los mecanismos teóricos de la precipitación, formación de complejos, solubilización, anfoterismo, hidrólisis, etc.

El método aquí tratado familiariza al estudiante con la formación de complejos con el EDTA, tan importantes y tan en boga actualmente y le hace ver la utilidad de los productos de solubilidad. Por otra parte, se evidencia en este trabajo, la influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad de los precipitados, tópico muy poco estudiado desde el punto de vista experimental al nivel de Química Analítica.

Con esta investigación se abre un paréntesis para posteriores trabajos en Análisis Cualitativo, ya que en ella no se estudió sino el efecto del ión ZnY^{-2} sobre algunos precipitados de los iones de los metales alcalinotérreos, utilizando sólo dos indicadores: zincón o ditizona. Se puede estudiar el efecto de otros indicadores que sean más baratos que el zincón o también cambiar el ión ZnY^{-2} por CuY^{-2} , PbY^{-2} , etc.

Antes de elegir al ZnY^{-2} para la presente investigación, se experimentó con CuY^{-2} , empleando zincón como indicador pero no se obtuvieron resultados satisfactorios debido seguramente a que el ión Cu^{+2} no es anfótero y a valores de pH mayores que 10 (los valores de pH aconsejables para trabajar) está precipitado en forma de $Cu(OH)_2$. También se trabajó con NiY^{-2} intentándose poner en evidencia el Ni^{+2} desplazado de su complejo, con dimetilglioxima (reactivo relativamente barato). De nuevo no se obtuvo ningún resultado positivo. El ión Ni^{+2} forma precipitado con la dimetilglioxima a un intervalo de pH de 5 a 9, sin embargo para poderlo desplazar del NiY^{-2} por medio de los iones de los metales alcalinotérreos, aun en el caso de que fuese anfótero, se requerirían valores de pH de 11 o 12 y en este medio ya no se forma el precipitado con dimetilglioxima. Trabajando en medio amoniacal tampoco se obtuvo un resultado positivo, seguramente por las mismas razones expuestas anteriormente.

Sin embargo, considero promisorias las reacciones de los iones alcalinotérreos con el CuY^{-2} , empleando como indicador dietildi-

tiocarbamato de sodio (reactivo fácilmente conseguible) que da con el Cu^{+2} una coloración parda.

Se puede experimentar con PbY^{-2} , ya que el ión Pb^{+2} es anfótero y forma con la ditizona, aun en medio alcalino, un complejo de color rojo intenso, reacción muy sensible para la detección del Pb^{+2} . Por último, se emplearían otros indicadores para poner en evidencia el Pb^{+2} puesto en libertad del PbY^{-2} por los iones Ca^{+2} , Sr^{+2} o Ba^{+2} .

Por éste método de desplazamiento de iones de sus complejos con el EDTA se determinarían cualitativamente otros cationes, diferentes de los alcalinotérreos, que presentan dificultad en la marcha analítica actual, tal el caso del Cd^{+2} acompañado de Cu^{+2} .

Actualmente, dentro del proyecto "Investigación de nuevos métodos de análisis cualitativo inorgánico", bajo la dirección del autor, se estudian las posibilidades mencionadas anteriormente, en el Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. A. RODRÍGUEZ. *Método Nuevo para el Análisis Cualitativo de Calcio, Estroncio y Bario*. "Chim. Col. 1" pgs. 20-24. (1965).
- (2) G. CHARLOT. (1954). *Teoría y Método Nuevos de Química Analítica Cualitativa*. Alvarez M. C. Aguilar S. A., de Ediciones. Madrid 430 pp.
- (3) G. CHARLOT, (1963). *L'Analyse Qualitative et les Reactions en Solution*. 5 Ed. Masson & Cie. Paris. p. 210.
- (4) A. RINGBOM. (1963). *Complexation in Analytical Chemistry*. Interscience Publishers. New York. p. 35-37.
- (5) F. J. WELCHER. (1961). *The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetracetic Acid*. Van Nostrand.
- (6) J. G. DICK. (1973). *Analytical Chemistry*. Mc. Graw-Hill Book Company New York, p. 143-146.
- (7) G. CHARLOT. (1954). *Teoría y Método Nuevos de Química Analítica Cualitativa*. Alvarez M. C. Aguilar, S. A. de Ediciones. Madrid. p. 196-197.
- (8) G. CHARLOT. (1969). *Análisis Cualitativo Rápido de Cationes y Aniones*. M. Herranz. Editorial Alhambra, S. A. Madrid. p. 71-74.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS FLAVONOIDES EN LAS HOJAS DE CAFE (COFFEA)

* JAIME GONZÁLEZ.
** ROSA NORIEGA, ROSALY SANDOVAL.

INTRODUCCION

En una publicación anterior, Zuluaga, Valencia y González (6) sugirieron que la resistencia de los cafetos a la enfermedad conocida como llaga macana o cáncer del café y producida por el hongo *Ceratocystis fimbriata* (El Halst y Hunt) se debía a la ausencia en las hojas de un determinado compuesto. En efecto, los cromatogramas de los extractos foliares obtenidos a partir de dos variedades susceptibles a la enfermedad, de una variedad resistente y de dos inmunes a la misma, muestran diferencias significativas: una mancha catalogada como número 1 se presentaba con fuerte intensidad en los cromatogramas de los extractos fenólicos correspondientes a las variedades susceptibles, con menor intensidad en los correspondientes a la variedad resistente y estaba ausente en el caso de las variedades inmunes.

Se aisló el compuesto y se identificó tentativamente como un glucósido de quercetina, posiblemente metilado (7).

En el presente trabajo, presentamos los trabajos experimentales complementarios que nos permiten identificar este compuesto como la quercetina -3-0- α glucósido.

* Profesor Asociado. Sección Química Orgánica.

** Parte de este trabajo fue realizado por Rosa Noriega y Rosaly Sandoval para complementar su tesis de grado.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras, gentilmente suministradas por el doctor G. Valencia, del centro de Investigaciones del Café de Chinchiná, provenían de tres variedades: C. Típica y C. Bourbon, susceptibles a la enfermedad; y C. Libérica, inmune.

En vista de la posible influencia de la época de recolección de la muestra sobre la naturaleza y/o la concentración de los compuestos presentes en las hojas, se utilizó en primer lugar el método de extracción ya descrito anteriormente por Zuluaga, Valencia y González (6) con el fin de disponer de resultados experimentales comparables¹. Además, se utilizó también el método de El Sayed y Luh (2), pero utilizando una mezcla de isopropanol en lugar de agua destilada como líquido de extracción.

La extracción se hizo de la siguiente manera: A 150 gr. de hojas frescas y limpias, cortadas en trozos pequeños, se agregó 900 ml. de una solución acuosa de isopropanol al 70% en volumen. La mezcla fue envasada en frascos oscuros sellados y transportada a Bogotá donde se procedió a la extracción de la fracción fenólica con el siguiente procedimiento.

Se agitó durante tres horas, se filtró sobre Büchner, se practicó una segunda extracción con igual cantidad de la mezcla isopropanol agua, se agitó durante media hora y se filtró. Los filtrados reunidos se concentraron por evaporación a presión reducida hasta eliminación del solvente orgánico; el extracto acuoso residual se dejó una noche en nevera para coagular las ceras y las grasas, las que se separaron por filtración. El filtrado se saturó con NaCl y se sometió a extracción repetida con acetato de etilo. Se secó la solución orgánica con Na_2SO_4 anhidro y se evaporó el solvente hasta la sequedad.

CROMATOGRAFIA

El análisis de los extractos de cada una de las variedades se efectuó por cromatografía bidimensional sobre papel (6); y se catalogaron las manchas como en el trabajo anterior. Los resultados se encuentran en las tablas I, II y III.

La sustancia responsable de la mancha número 1 fue aislada por cromatografía preparativa bidimensional sobre papel de 46

¹ Las pruebas químicas indicativas de compuestos de tipo flavonoide están descritas en (6).

por 57 cm. Las condiciones y resultados se dan en la tabla IV. Se observa que la mancha número 1 de las tablas I y II, la mancha número 1 de la tabla IV y el producto en los dos primeros trabajos (6, 7) son idénticos. Damos en la tabla V las características analíticas correspondientes.

La mancha catalogada número 1 en la tabla IV fue recortada del papel y eluida con metanol R. A., se obtuvo un sólido de color amarillo quemado de punto de fusión 173° - 175° C, determinado en un fusiómetro Fisher Johns (tabla VIII) ². Fue necesario correr 16 cromatogramas para obtener suficiente muestra. La mitad del producto se utilizó para la espectroscopia U. V., la otra mitad para hidrólisis y determinación de azúcares.

ESPECTROSCOPIA U. V.

El sólido se disolvió en pequeña cantidad de metanol grado espectroscópico. Se llevó a un matraz de 10 ml., y se completó a volumen. La solución resultante se estudió por espectroscopia U. V. según el método empleado por Mabry, Markham y Thomas (3). Se utilizó un espectrofotómetro Beckman DB-G. Los resultados se presentan en la tabla IV y figuras 1, 2 y 3.

HIDROLISIS DEL COMPUESTO PROBLEMA

La sustancia se colocó en un tubo pequeño con 0.5 ml. de HCl IN (2). Se cerró a la llama y se colocó en un baño de aceite a 100° C por 90 minutos. Se neutralizó con BaCO_3 y se extrajo con acetato de etilo.

La solución acuosa se sembró en placa de celulosa microcristalina. Se utilizaron como patrones: glucosa, ramnosa, arabinosa, xilosa, lactosa y sorbosa. De cada solución patrón (10 mgs/ml.) se sembraron 3 λ . Los datos y condiciones se presentan en la tabla VII.

² El punto de fusión se toma con fines de comparación no como criterio de pureza.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio de las variedades *C. Típica susceptible*, *C. Bourbon susceptible* y *C. Libérica inmune* (Tablas I, II y III) muestran una concordancia muy grande con los datos publicados anteriormente (6). Las muestras tomadas durante el primer semestre de 1973, época del año diferente a la indicada, por Zuluaga y colaboradores, presentan manchas no reportadas por ellos; por el contrario estos autores citan manchas que no se observan en el presente estudio. Sin embargo, la mancha número 1 apareció en las variedades susceptibles y no se observó en el *C. Libérica inmune*.

T A B L A I

Cromatografía Analítica - Variedad: *C. Típica susceptible*.

Mancha	Rf *		U. V.	COLOR U. V. /NH ₃	Rf **	
	Sol. A	Sol. B			Sol. A	Sol. B
1	0.62	0.21	Morado	Amarillo	0.62	0.20
2	—	—	Rosado	Amarillo	0.73	0.10
3	0.98	0.0	Rosado	Rosado	0.97	0.0
4	0.78	0.0	Azul	Azul-blanco	0.73	0.0
5	0.49	0.09	—	Amarillo	0.46	0.10
6	—	—	—	—	0.65	0.0
7	—	—	—	—	0.52	0.02
8	0.87	0.11	Azul	Azul-intenso	0.87	0.24
9	0.92	0.36	Azul	Azul-intenso	0.95	0.25
10	—	—	—	—	0.84	0.32
11	0.88	0.44	Azul	Azul-verde	0.83	0.48
12	0.50	0.0	Violeta	Blanco	0.43	0.0
13	0.72	0.17	Café	Amarillo	0.70	0.19
14	0.76	0.56	Azul	Azul-verde	—	—
15	0.92	0.00	Amarillo	Amar-verde	0.95	0.0
16	0.76	0.08	—	Azul	0.72	0.07

Papel Whatman N° 1.

Sol. A = n-butanol-a. acético - H₂O (4: 1: 2,2, v/v/v)

Sol. B = Ac. acético al 2% en agua.

* Hallados en este trabajo.

** Reportados Zuluaga (6).

T A B L A I I
Cromatografía Analítica - Variedad: C. Bourbon susceptible.

Mancha	Rf *		U. V.	COLOR		Rf **	
	Sol. A	Sol. B		U. V./NH ₃	Sol. A	Sol. B	
1	0.63	0.22	Morado	Amarillo	0.65	0.22	
2	0.72	0.05	Café	Amarillo	0.79	0.11	
3	0.98	0.0	Rosado	Rosado	0.97	0.0	
4	0.80	0.0	Azul	Azul-blanco	0.74	0.0	
5	0.50	0.10	—	Amarillo	0.48	0.11	
6	—	—	—	—	0.69	0.0	
7	—	—	—	—	—	—	
8	0.88	0.20	Azul	Intensifica	—	—	
9	—	—	—	—	0.91	0.13	
10	0.84	0.37	Azul	Intensifica	0.85	0.30	
11	—	—	—	—	0.84	0.50	
12	0.48	0.0	Violeta	Blanco	0.50	0.00	
13	0.71	0.15	Café	Amarillo	0.76	0.18	
14	—	—	—	—	0.76	0.51	
15	0.90	0.0	Amar-Ver.	Amar-verde	—	—	
16	0.73	0.8	—	Azul	0.73	0.08	
17	—	—	—	—	—	—	
20	—	—	—	—	0.93	0.54	

Papel Whatman N° 1.

Sol. A = n-butanol-ac. acético - H₂O (4: 1: 2,2, v/v/v)

Sol. B = Ac. acético al 2%.

* Hallados en este trabajo.

** Reportados por Zuluaga (6).

T A B L A I I I
Cromatografía Analítica - Variedad: C. Libérica inmune.

Mancha	Rf *		U. V.	COLOR		Rf **	
	Sol. A	Sol. B		U. V./NH ₃	Sol. A	Sol. B	
3	0.96	0.0	Rosado	Rosado	—	—	
12	0.47	0.0	Violeta	Blanco	—	—	
13	0.75	0.17	Café	Amarillo	—	—	
16	0.75	0.9	—	Azul	—	—	
17	0.76	0.59	Azul	Azul-verde	0.77	0.44	
18	—	—	—	—	0.69	0.42	
19	—	—	—	—	0.81	0.12	
20	—	—	—	—	0.95	0.50	
21	0.65	0.16	—	Azul	0.62	0.14	
26	—	—	—	—	0.81	0.0	
27	0.89	0.16	Azul	Se intensifica	0.92	0.17	

Papel Whatman N° 1.

Sol. A = n-butanol-ac. acético - H₂O (4: 1: 2,2, v/v/v)

Sol. B = Ac. acético al 2%.

* Hallados en este trabajo.

** Reportados por Zuluaga et al. (6).

La sustancia de la mancha número 1 fue separada por cromatografía preparativa de papel (3). Se utilizó una muestra de C. Bourbon susceptible. Los resultados se dan en la tabla IV.

T A B L A I V
Cromatografía Preparativa - Variedad: Bourbon susceptible.

Mancha	R _f		COLOR	
	Sol. C	Sol. D	U.V.	U.V./NH ₃
I	0.44	0.58	Morado	Amarillo
A	0.30	0.58	Amarillo	Amarillo
B	0.23	0.22	Amarillo	Amarillo
C	0.42	0.14	—	Azul
D	0.15	0.0	Violeta	Blanco
E	0.43	0.0	Violeta	Blanco
F	0.59	0.79	Azul	Azul-verde
G	0.41	0.23	Café	Amarillo-verde
H	0.44	0.37	Café	Amarillo
I	0.48	0.28	Azul	Intensifica
J	0.40	0.75	Café	Amarillo-verde
L	0.68	0.89	Azul	Azul-verde
O	0.60	0.39	Azul	Intensifica

Primera dirección durante 100 h.

Solv. C = t-butanol:/ac. acético: agua (3: 1: 1: v: v: v).

Solv. D = ac. acético 15% - segunda dirección durante 15 horas.

Papel Whatman N° 3.

Para determinar en este sistema cromatográfico cuál era la mancha número 1 se corrieron los extractos polifenólicos, se visualizaron las manchas y se determinaron sus colores en luz U. V. antes y después de la exposición a vapores de amoníaco. Las manchas se recortaron se diluyeron en metanol reactivo espectroscópico y se tomó el espectro U. V.

Además se compararon las reacciones efectuadas sobre los cromatogramas con diferentes reactivos. A continuación se muestra un cuadro comparativo para la mancha número 1.

T A B L A V

Reacciones de Comparación de la Mancha número 1.

REACTIVO	LUZ	MUESTRA *	MUESTRA **
—	Visible	Incoloro	Amarillo pálido o incoloro
—	U. V.	Morado	Rosado pálido
Vapores NH_3	U. V.	Amarillo	Amarillo
AlCl_3	Visible	Amarillo	Amarillo
AlCl_3	U. V.	Amarillo-fluor	Amarillo-fluores.
Na_2CO_3	Visible	Amarillo	Amarillo
$\text{FeCl}_3\text{-K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Visible	Azul	Azul
Banda I	Espectro UV	362 n.m.	368 n.m.
Banda II	Espectro UV	258 n.m.	260 n.m.

* Resultados obtenidos en este estudio.

** Resultados reportados (7).

Los datos muestran que la sustancia responsable de la mancha número 1 reportada por Zuluaga et al. (7) es la misma a la cual se refiere este estudio.

ESPECTROSCOPIA U. V.

El estudio de las bandas de absorción de los espectros tomados en MeOH y repetidos en presencia de los diferentes reactivos tal como se observa en la tabla VI, conduce a las siguientes afirmaciones:

1º La banda I del espectro tomado en MeOH presenta desplazamiento batocrómico por la adición de MeONa (47 nm), AcONa/ H_3BO_3 (14 nm), AlCl_3 (72 nm) y AlCl_3/HCl (41 nm).

2º La banda II del espectro tomado en MeOH presenta desplazamiento batocrómico por la adición de MeONa (16 nm), AcONa (15 nm) y AlCl_3 (18 nm).

3º La banda I del espectro tomado en presencia de AlCl_3 presenta desplazamiento hipsocrómico, por la adición de HCl. (32 nm), mientras que la banda II permanece relativamente constante.

No se observó descomposición de la sustancia con MeONa, por lo tanto, de acuerdo con Mabry y colaboradores (3) estos hechos sugieren la estructura:

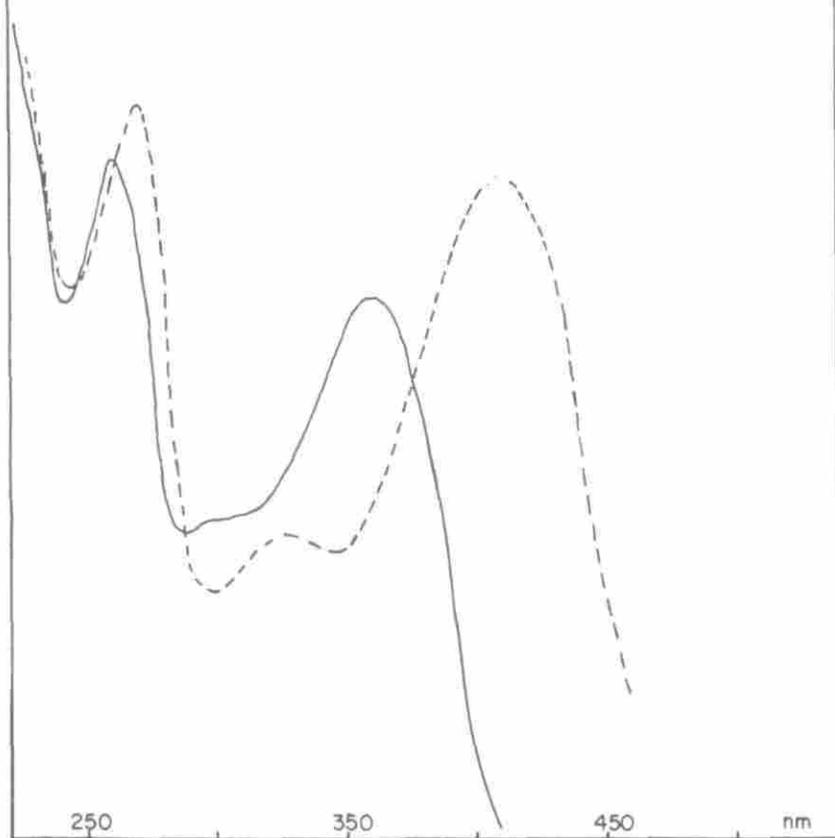
ESPECTRO U.V. NUMERO 1

MeOH ———

MeOH + MeONa - - - -

Beckman DB-G

Celda: Cuarzo 1 cm.
Detector: Fotomultiplic.
Vel. papel: 2 pulg/min.



ESPECTRO U.V. NUMERO 2

MeOH ∇ AcONa

MeOH ∇ AcONa ∇ H₃BO₃

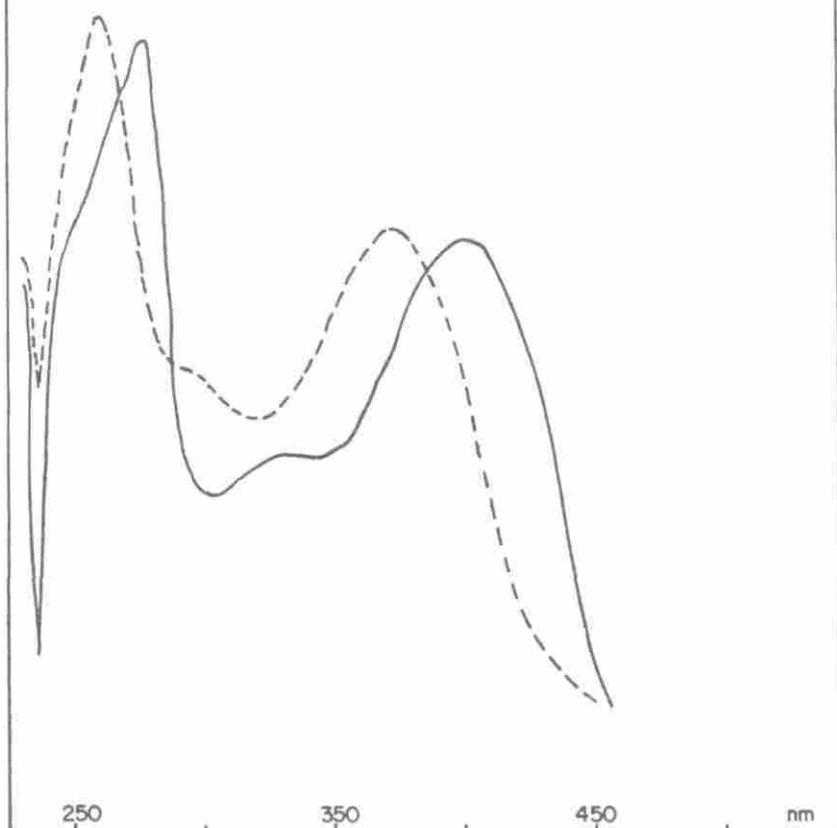
Beckman DB-G

Celda: Cuarzo 1 cm.

Detector: Fotomultiplic.

Vel. papel: 2 pulg/min.

—
- - -



ESPECTRO U.V. NUMERO 3

MeOH \neq AlCl₃

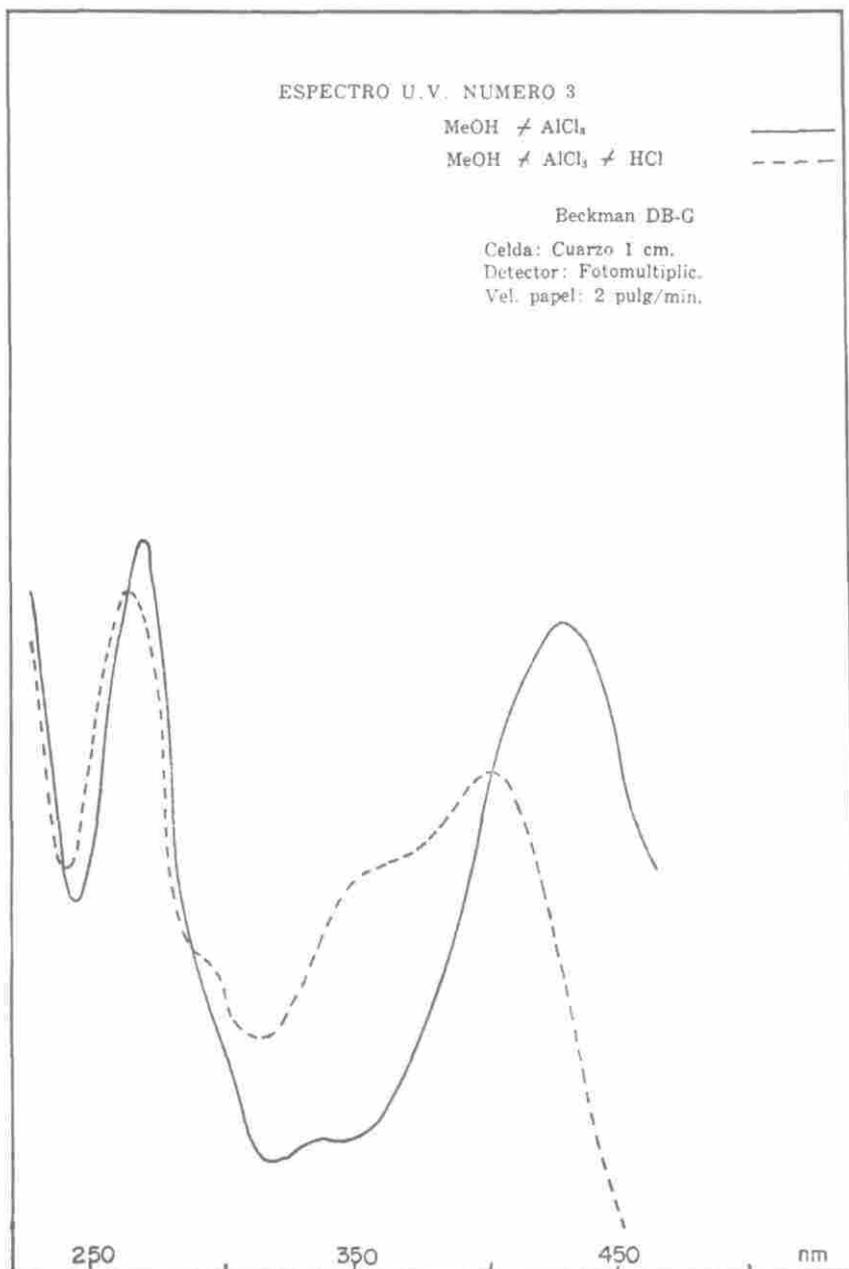
MeOH \neq AlCl₃ \neq HCl

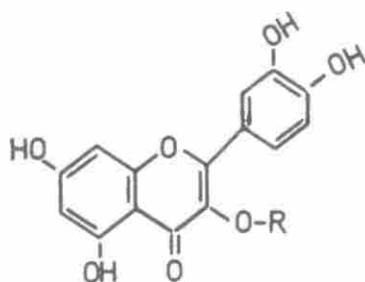
Beckman DB-G

Celda: Cuarzo 1 cm.

Detector: Fotomultiplic.

Vel. papel: 2 pulg/min.





R = Azúcar o metilo.

T A B L A V I

Datos espectrales de la sustancia responsable de la mancha número 1.

SOLVENTE	Max. nm
MeOH	258, 196 sh 362
MeONa	274, 302 sh 330, 410
AcONa	274, 325 400
AcONa/H ₃ BO ₃	262, 298 sh 376
AlCl ₃	276, 299 sh 339 sh 434
AlCl ₃ + HCl	271, 300 sh 366 sh 403

sh = hombro

CROMATOGRAFIA DE CARBOHIDRATOS

Se practicó la hidrólisis y se corrieron cromatogramas del producto de hidrólisis. Los datos se encuentran en la tabla VII.

T A B L A V I I

Cromatografía de Carbohidratos. - Sobrenadante de la Hidrólisis.
Revelador: Biftalato de anilina (7). - Placa de celulosa microcristalina.

SUSTANCIA	R _g *	COLOR
Problema	0.99	Café oscuro
Galactosa	0.85	Café oscuro
Glucosa	1.00	Café oscuro
Xilosa	1.14	Morado
Arabinosa	0.94	Morado
Lactosa	0.67	Café amarillo
Ramnosa	1.16	Café amarillo
Sorbosa	0.96	Café

Solvente: Piridina: Acetato de etilo: ac. acético: agua.

(5 : 5 : 1 : 3 v/v/v/v) (1)

* R_g = R_f relativo a la glucosa.

Los resultados anteriores muestran claramente que uno de los productos de hidrólisis del compuesto es la glucosa.

El punto de fusión ayudó a la identificación. Si se observa la tabla VIII se puede sugerir la forma α glucosa unida a la quercetina.

T A B L A V I I I

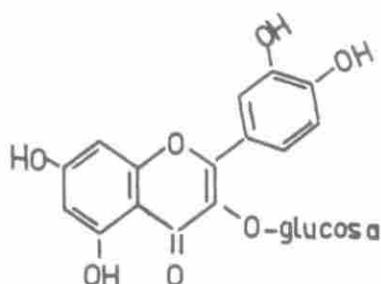
Punto de Fusión.

SUSTANCIA	PUNTOS DE FUSION
Problema	173-175°C (experimental)
Quercetina 3-B glucósido	218-220°C (4)
Quercetina 3 Galactósido	231-232°C (5)
Quercetina 3 α de Glucósido	176-177°C (5)

CONCLUSIONES

Los estudios cromatográficos realizados sobre los extractos que contienen sustancias polifenólicas de las diferentes variedades de Café tratadas, recolectadas en una época diferente del año a la reportada (6) muestran resultados concordantes con éstos.

Basados en los resultados del presente estudio se propone la siguiente estructura para la sustancia responsable de la mancha número 1,



Este trabajo se realizó en el Departamento de Química de la Universidad Nacional, como parte del proyecto multinacional de Química auspiciado por la Organización de los Estados Americanos (O.E.A.) y gracias a la acción de refuerzo Co-33 de la misma entidad.

BIBLIOGRAFIA

1. DEULOFEU V. Comunicación personal.
2. EL SAYED A. S. y B. S. Luh *Jour. Food Scien.* 30 (1963).
3. MABRY T. L., K. R. MARKHAN y M. B. THOMAS. *The systematic identification of flavonoids*. Springer Verlag. Berlin - Heilderberg. New York. (1970).
4. MURZAGALIEV. U. M., T. K. CHUMBALCV., G. M. NURGALIEVA E. T. Tegisbaev. *Kim. Prir. Soedin* (3), (Russ) C. A. 79 89526c (1973).
5. NAKAOKI T. y N. MORITA. *Yakugaku Zasshi.* 80 C. A. 55, 3005 i. C. A. 55 5871 g. (1961).
6. ZULUAGA J., G. VALENCIA y J. GONZÁLEZ. *Cenicafé* 22, 43-70. (1971).
7. ZULUAGA J., G. VALENCIA y J. GONZÁLEZ. *Cenicafé* 22, 109-125. (1971).