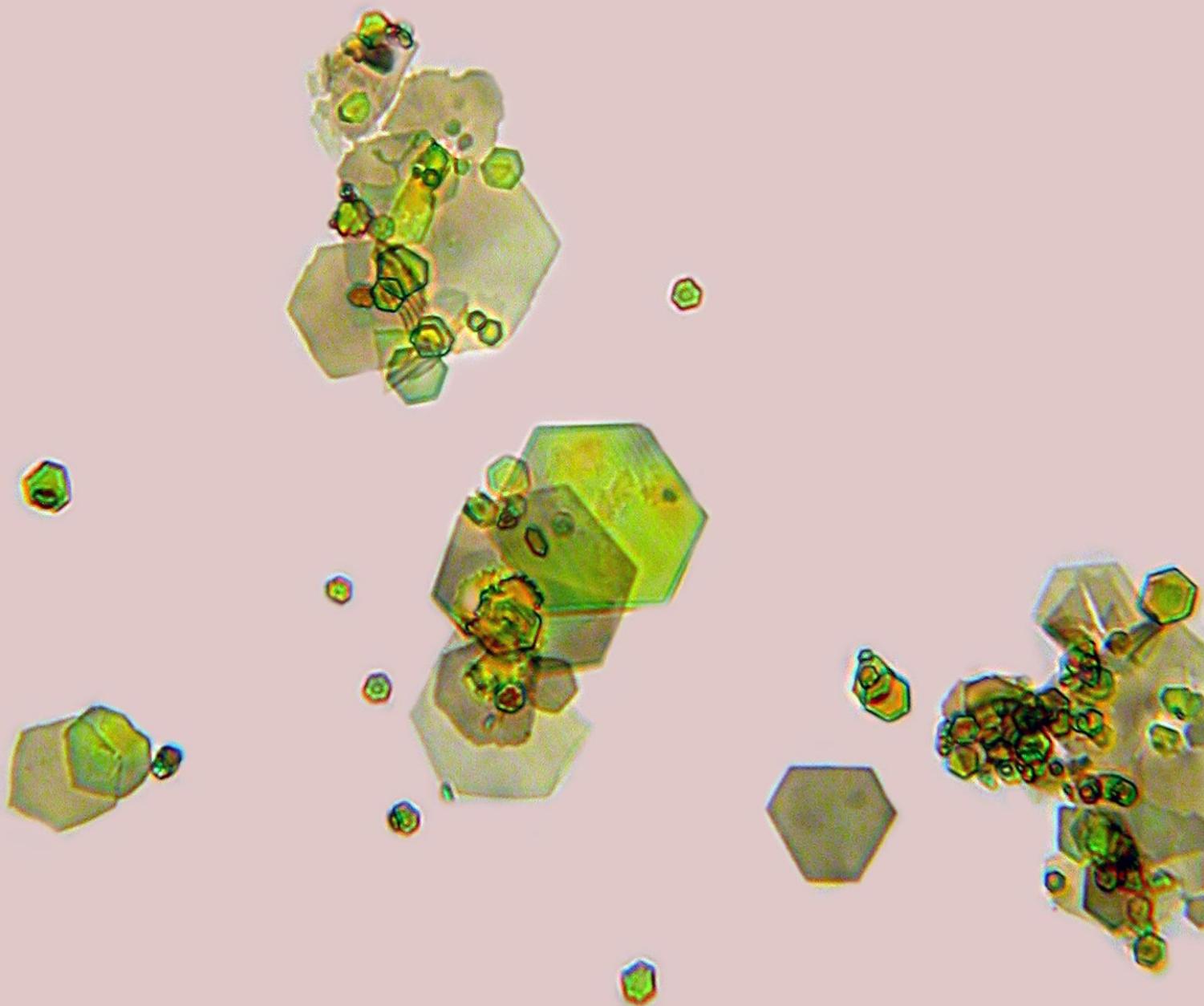


MICROSCOPIA QUÍMICA CLÁSICA

Aplicaciones en la determinación de
metales y minerales



César Menor Salván



"MICROSCOPIA QUÍMICA CLÁSICA-Aplicaciones en la determinación de metales y minerales" por César Menor Salván se encuentra bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 3.0 Unported](#).

Acerca del autor

César Menor-Salván es químico y Doctor en Bioquímica por la Universidad de Alcalá. Como científico en activo, sus intereses son la Evolución Química, el Origen de la Vida y el papel de la Mineralogía en ese proceso, el estudio de las biofirmas y fósiles moleculares como trazadores de la historia de la Vida en la Tierra y la Mineralogía topográfica ibérica.

© César Menor Salvan-2012 ✉ cmenor@mtiblog.com

Publicación auspiciada por ACOPIOS-Revista Ibérica de Mineralogía

DOI 10.7597/acopios2171-7788.2012.CMS

Prólogo

En la práctica profesional de la Ciencia se tiende a utilizar siempre las últimas novedades técnicas. Por encima de las ideas, existe una dependencia tecnológica que lleva en muchos casos a rechazar técnicas más antiguas, aunque sus resultados sean correctos y objetivos. Está claro que, por ejemplo, los avances en Microscopía nos han permitido alcanzar una resolución y unas capacidades analíticas tan solo imaginadas hace unas pocas décadas. Sin embargo, el microscopio compuesto tradicional, con sus más de dos siglos de antigüedad, nunca desaparecerá de la mesa de trabajo y nada podrá reemplazar al placer de observar por sus oculares.

Además, la microscopía clásica tiene un enorme potencial educativo y en su vertiente química mantiene una gran utilidad, tanto para ensayos elementales rápidos como para su uso por parte del aficionado a la Ciencia o el coleccionista de minerales, que puede encontrar en la microscopía química clásica una alternativa analítica muy poco destructiva y muy asequible para sus determinaciones.

Esta es la motivación que me llevó a comenzar la redacción de este manual de microscopía química aplicada, esencialmente, a los minerales. En estas páginas el lector encontrará una recopilación de métodos ordenados según el elemento a determinar. Estos métodos han sido seleccionados buscando su máxima sencillez y todos han sido probados, siendo las descripciones fruto de mis propias observaciones y no copias de la bibliografía, con objeto de ayudar lo máximo posible al lector en sus determinaciones.

César Menor-Salvan

Madrid, octubre de 2012.

Introducción

Actualmente, con la generalización de las técnicas espectroscópicas de análisis, los métodos microquímicos cualitativos clásicos de determinación de los elementos de una muestra mineral han desaparecido de la práctica usual de los laboratorios y del currículo de los estudiantes de Química, pasando a formar parte de la Historia desde el punto de vista del ejercicio profesional de la Química o de la Geología. Además, el entrenamiento en técnicas microscópicas (en especial la microscopía óptica clásica) está prácticamente ausente del currículo tanto de la enseñanza secundaria como de las carreras universitarias de Química.

Sin embargo, los métodos microquímicos clásicos tienen aun un gran potencial de uso gracias a su interés didáctico, tanto desde el punto de vista de la Química como del manejo de un microscopio, la indudable belleza y elegancia de las determinaciones bajo el microscopio y, sobre todo, la ya legión de aficionados a la Mineralogía que necesitan una solución analítica rápida, accesible y económica que les ayude en el desarrollo de sus colecciones.

Podemos definir la “*microscopía química clásica*” como

“todo ensayo químico cuyo resultado se observa bajo el microscopio y desarrollados desde los primeros ensayos bajo el microscopio, en 1820, hasta la generalización de las técnicas espectroscópicas en los años 1960-1980” (definición de John G. Delly).

Tras la generalización de las técnicas espectroscópicas y la Química Analítica moderna, la microscopía química clásica entró en declive, permaneciendo anecdóticamente en algunos cursos de mineralogía y en la práctica de algunos geólogos y aficionados, así como en la práctica farmacéutica, donde la determinación microquímica de principios activos se ha mantenido viva en las farmacopeas.

Actualmente, la microscopía química adquiere una nueva definición con el diseño de micro-espectrómetros de infrarrojos y Raman acoplados a microscopios ópticos, así como otras técnicas más sofisticadas, como TOF-SIMS. De ahí que acuñemos la definición de “*microscopía química clásica*” para las determinaciones con reactivos bajo el microscopio óptico.

La microscopía química clásica posee varias ventajas que la convierten en una técnica ideal para su aplicación por parte del aficionado: primero, una prueba microquímica

puede ser realizada en menos de diez minutos sin ninguna preparación previa de la muestra. Segundo, el uso de reactivos químicos es mínimo, limitándose a cantidades del orden del miligramo o inferiores, resultando una técnica muy barata y segura. Además, se usan reactivos y material fácilmente accesibles y puede aplicarse a prácticamente cualquier muestra sólida (mineral o metal). Tercero, se utiliza una cantidad mínima de muestra, desde unos granos o un cristal submilimétrico, hasta unas raspaduras visibles solo bajo el microscopio. Y no es una técnica, como se piensa frecuentemente, difícil de aprender. Al contrario, un principiante puede lograr el éxito en sus determinaciones microquímicas desde el primer momento.

Historia de la microscopía química

El término “microscopía química” fue introducido por el médico y científico francés François-Vincent Raspail en 1827 en su trabajo “*Expériences de Chemie Microscopique*”. Para este trabajo, Raspail diseñó un microscopio simple y encargó su construcción al famoso óptico parisiense Louis Joseph Deleuil. Con ayuda de este sencillo instrumento, Raspail sentó las bases de la histoquímica y la microscopía química, exponiendo ensayos que le permitirían identificar el oxalato cálcico en tejidos vegetales y pruebas para visualizar el contenido en resinas, lípidos y almidón (utilizando la tinción con yodo) en células y tejidos biológicos, descubrió el esqueleto silíceo de las esponjas e inventó la técnica de la criosección, perfeccionada y utilizada actualmente en histología y biología celular.

Sin embargo, las primeras investigaciones en microquímica aplicada a la mineralogía fueron llevadas a cabo por Emmanuel Borický en Praga y publicadas en 1877 en un trabajo titulado *Elemente einer neuen chemischmikroskopischen Mineral and Gesteinanalyse* (Elementos de un nuevo análisis por microscopía química de minerales y rocas). Esta pequeña monografía de 80 páginas fue traducida al inglés en 1892 y fue una referencia fundamental hasta el inicio del siglo XX.

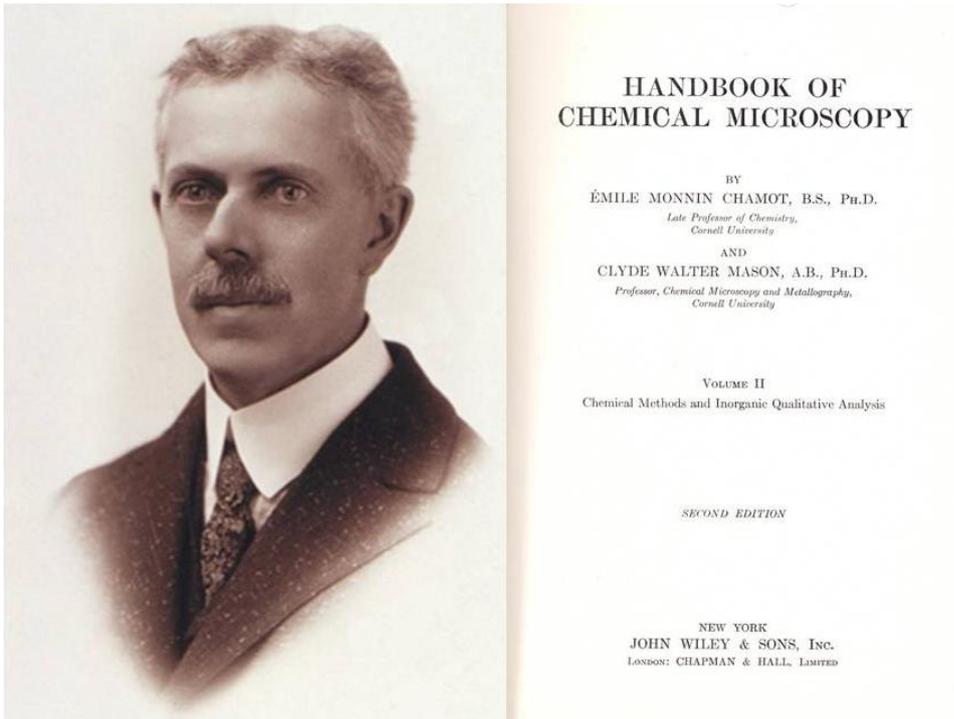
Heinrich Behrens, de Holanda, desarrolló las técnicas de Borický y racionalizó los diversos métodos de microscopía química publicados durante la segunda mitad del siglo XIX, creando una metodología sistemática microquímica para prácticamente todos los elementos conocidos en su época y eliminando fuentes de error (Short, 1940; Behrens, 1894). Behrens, en un hecho poco habitual en la época, publicó su manual de microscopía química en inglés, con ayuda del profesor John W. Judd, de Londres, quien estaba muy interesado en las técnicas de Behrens y Borický para aplicarlas en la determinación de minerales en el laboratorio geológico del *Royal College of Science* de Londres.

Desde el exhaustivo trabajo de Behrens en la última década del siglo XIX hasta los años 70-80 del siglo XX, las técnicas microquímicas han constituido una rutina en los análisis de minerales, siguiéndose sobre todo el trabajo experimental de Chamot y Mason publicado en 1931. Emile Monnin Chamot es considerado el gran impulsor de la microscopía química. Profesor de la Universidad de Cornell (Estados Unidos), viajó en

numerosas ocasiones a Europa para aprender la técnica microquímica de Behrens, en aquel entonces el líder mundial en la microscopía química.



Microscopio fabricado por Deleuil en 1827 y utilizado por Raspail en los primeros ensayos de microscopía química y en el nacimiento de la histoquímica.



Emile Monnin Chamot, responsable de 50 años de prevalencia de la microscopía química en el microanálisis cualitativo y padre de la microscopía aplicada a las ciencias forenses y análisis de materiales, junto con la portada de la segunda edición (año 1939) del tomo segundo de su Manual de Microscopía Química, en el que se desarrolla el análisis cualitativo de la mayoría de los elementos.

Chamot era un autentico virtuoso del microscopio y no sólo aplicó la técnica microquímica al análisis de minerales, sino que sus aplicaciones en toxicología e

investigación forense le convirtieron en uno de los pioneros de la criminalística moderna. Con un carácter extraordinariamente amable y generoso, unido a su considerada mítica habilidad con el microscopio, rápidamente se convirtió en una referencia internacional, siendo constantemente requerida su ayuda por colegas y autoridades para diversas investigaciones y casos legales. Se cuenta que, en cierta ocasión, un estudiante remitió a Chamot una muestra de un material cristalino que había preparado, para que lo examinase. Al día siguiente, Chamot le dijo al estudiante que había dejado secar el producto sobre un papel de filtro durante toda la noche, con la ventana abierta. El sorprendido estudiante dijo que era así, en efecto, y le preguntó cómo era posible que lo supiera. Chamot le explicó que al examinar la muestra bajo el microscopio, además de algunas fibras de papel de filtro, había encontrado un pelo que, tras compararlo con su extensa colección de preparaciones de pelos de animales y fibras diversas, resultó ser de murciélago. Chamot definió la *Microscopía Química* como “la aplicación del microscopio para la solución de problemas químicos”, para diferenciarla de la *microquímica*, definida ya como el estudio de las propiedades y composición de un material utilizando cantidades mínimas de sustancia y que incluía, en época de Chamot, ensayos a la gota, ensayos bajo el microscopio y pruebas espectroscópicas. Escribió en 1915 el texto “*Elementary Chemical Microscopy*” y en 1931, junto con C.W. Mason, el “*Handbook of Chemical Microscopy*”. En la fecha de su muerte, en 1950, ambos libros seguían siendo una referencia fundamental en el análisis microquímico y aun actualmente, cualquier persona interesada en la Microscopía Química conoce y aplica las técnicas del Handbook de Chamot y Mason, piedra angular y referencia obligada para cualquier microscopista.

Actualmente existe muy poca bibliografía realmente útil para la práctica de la microscopía química en minerales y su aplicación por parte del coleccionista de minerales y el aficionado a la Ciencia en general, aparte de los textos clásicos citados y algunas publicaciones de principios o mediados del siglo XX en alemán. Más aun, en España no ha existido una gran tradición en la microscopía química, que nunca ha sido desarrollada por los profesionales de la química, mas interesados en los métodos semi-micro, siendo francamente difícil, si no imposible, encontrar algún texto en lengua española sobre microscopía química aplicada a la determinación de minerales. Sin embargo, las técnicas microquímicas eran conocidas por geólogos, mineralogistas y prospectores profesionales, que las han practicado hasta el desarrollo de los métodos espectroscópicos modernos. A pesar de haber caído en desuso, las determinaciones

microquímicas son perfectamente validas en la identificación de un elemento en un mineral o cualquier otro material y, por su sencillez, elegancia y belleza, merecen ser consideradas. El objetivo de este texto es proporcionar una guía práctica y ayudar a que el estudiante, coleccionista de minerales o cualquier persona interesada sea capaz de realizar sus propios tests microquímicos con facilidad, centrándonos en los ensayos de microscopía química y dejando de lado otros tipos de tests microquímicos, como los ensayos a la gota. Se describe la técnica general de los análisis mediante microscopía química y llevaremos a cabo una revisión sistemática de los principales tests microquímicos que pueden llevarse a cabo fácilmente con un equipo mínimo, ordenados según la aplicabilidad potencial que pueden tener. Dejamos de lado asimismo la descripción de test microquímicos que requieren mayor elaboración de la muestra y/o el uso de reactivos difíciles de conseguir o manejar y que quedan en el ámbito profesional.

Carl Sagan dijo “la ausencia de evidencia no es evidencia de la ausencia”. Esta frase se ha convertido en un mantra habitual en la práctica de la Ciencia y es especialmente útil en estas determinaciones. En efecto, un resultado positivo es evidencia de la presencia de un metal en la muestra, pero un resultado negativo requiere una confirmación, pues puede deberse a múltiples motivos además de la no presencia del metal en la muestra, como errores en la manipulación, estado químico de la muestra inadecuado para la determinación, reactivos mal preparados o conservados o interferencias con otras especies químicas presentes.

Reactivos y material necesario

Una de las ventajas del análisis microquímico es la escasa cantidad de material necesario para llevarlo a cabo. El “microanalista” deberá proveerse de:

-*Un microscopio*: Este elemento aparentemente limita el uso de la microscopía química por parte del aficionado, pues un buen microscopio puede costar varios miles de euros. Sin embargo, no es necesaria una gran inversión, pudiendo usarse cualquier microscopio biológico de bajo coste, como los utilizados en prácticas de institutos o universidades. Por una cantidad en torno a los 100-200 euros se puede encontrar un microscopio adecuado para microanálisis. Basta con que esté dotado de objetivos para poder trabajar en el rango 100-400X.

-*Esteriomicroscopio*: Actualmente muchos aficionados cuentan con este tipo de microscopio para observar *micromounts*. Este elemento no es necesario para el microanálisis, pero resultara muy útil en algunos casos para obtener la muestra (pequeños cristales o raspaduras) y manejarla en el portaobjetos.



Vista general de los materiales necesarios para la práctica de la microscopía química clásica: reactivos, pipeta, placa de gotas, mechero de alcohol, portaobjetos y un microscopio compuesto.

-Portaobjetos y cubreobjetos: Son perfectamente válidos los utilizados en biología, de bajo coste y fácilmente asequeables en establecimientos proveedores de material didáctico y de laboratorio. La mayoría de las determinaciones microquímicas se realizan directamente sobre el portaobjetos.

-Placa de gotas: de porcelana, con al menos 6 pocillos. Se pueden encontrar en proveedores de material didáctico y tiendas de material para artes. Necesaria para llevar a cabo ensayos a la gota y muy útil como “contenedor” de reactivos durante la práctica del análisis.

-Pipetas: Quizá el elemento más difícil de conseguir por el aficionado ya que hay que manejar cantidades de líquido en el rango 1-20 microlitros. Todas las determinaciones descritas en este artículo se han realizado usando gotas de 10 a 15 microlitros. Para ello es necesario el uso de pipetas adecuadas. En la preparación de este artículo se ha usado una pipeta automática y tubos capilares tarados de 1 microlitro cuando hay extraordinariamente poca cantidad de muestra. Los cuentagotas normales o pipetas “Pasteur” manejan cantidades normalmente muy grandes de líquido (superiores a 20 microlitros), con lo que son poco prácticas, aunque utilizables. Los frascos pequeños de reactivos con gotero (como los frascos para colirios) son válidos, aunque es difícil controlar el volumen. Para ello, resulta útil colocar unas gotas del reactivo líquido en un pocillo de la placa de gotas. De éstas se toma la cantidad necesaria con la pipeta.

-Mechero de alcohol: la mejor opción (y la más barata) para la aplicación de calor sobre el portaobjetos. Los mecheros de gas tipo Bunsen generan demasiado calor, son engorrosos y solo serán útiles en los ensayos por fusión.

-Hilo de platino: Se utiliza únicamente para ensayos microquímicos que requieren la fusión previa de la muestra.

-Reactivos: Se usan cantidades muy pequeñas, por lo que frascos de 5-10 ml con gotero para los reactivos líquidos y viales de vidrio de 5 ml para los reactivos sólidos nos proporcionarían un stock casi inagotable. Para los ensayos mostrados en este artículo son necesarios los siguientes reactivos:

Acido nítrico 1:1 (obtenido añadiendo 5 ml de acido nítrico concentrado comercial sobre la misma cantidad de agua). Este es el reactivo “de elección” en el ataque de la muestra.

Acido nítrico 1:7 (obtenido añadiendo un volumen de acido nítrico 1:1 sobre 3 volúmenes de agua)

Acido clorhídrico 1:3.

Acido perclórico al 20%
Molibdato amónico al 1.5% en acido nítrico 1:7.
Wolframato sódico al 1% en agua.
Acetato de uranilo saturado en ácido acético 1:4
Yoduro potásico sólido.
Bicromato potásico sólido.
Tiocianato potásico sólido.
Cloruro de cesio sólido.
Cloruro potásico sólido.

-Mercuritiocianato potásico ($K_2Hg(SCN)_4$) al 3%: Por su importancia en la microscopía química clásica tratamos este reactivo en un apartado especial. Permite la determinación directa de zinc, cobalto, níquel y cobre sin ninguna separación previa, incluso en minerales o muestras que contienen todos estos elementos mezclados. Lamentablemente no se encuentra en el comercio, por lo que es necesario prepararlo. Dada la importancia de este reactivo en las determinaciones microquímicas, incluimos su descripción y el modo de prepararlo.

(Advertencia: La preparación del reactivo es laboriosa para quien no está experimentado en manipulaciones químicas y requiere el manejo de mercurio en disolución, extremadamente tóxico, y de acido nítrico, tóxico y corrosivo, por lo que se recomienda encarecidamente que no se intente este procedimiento sin los medios ni preparación adecuados. En caso de duda o para conseguir un vial de reactivo es conveniente contactar con el autor.)

La siguiente receta se ha utilizado en la realización de este trabajo:

Se disuelven 2 gramos de mercurio metálico en 20 ml de acido nítrico 1:1. Una vez disuelto el metal, se diluye a unos 100 ml en un vaso de vidrio. Por otro lado se preparan lo más exactamente posible 100 ml de disolución de tiocianato potásico al 10% en agua. Se añaden 20 ml de esta disolución sobre la de mercurio. Se forma un precipitado blanco sucio de tiocianato de mercurio, que se filtra o centrifuga, se lava y se lleva a otro vaso donde se le añaden 17 ml de disolución de tiocianato potásico, calentando suavemente al baño maría. Con esto, el precipitado se disuelve formándose una disolución del complejo mercuri-tiocianato potásico. Es conveniente que quede un poco de exceso de tiocianato de mercurio sin disolver. El líquido se filtra y se diluye a 150 ml, con lo que queda preparado el reactivo para su uso.

Determinaciones directas sobre el portaobjetos

Este tipo de determinación es, con diferencia, la más útil y sencilla dados los problemas determinativos habituales de los aficionados a la Mineralogía. En general, para realizar estas determinaciones se raspa un poco de polvo del mineral dudoso con ayuda de una aguja y se recoge sobre el extremo de un portaobjetos de vidrio. El ataque con ácido y el ensayo específico posterior se efectúa directamente sobre el portaobjetos. Son las determinaciones más rápidas y son especialmente útiles para la determinación de metales, sulfuros metálicos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, arseniatos y algunos óxidos. En todo caso el material a ensayar debe estar en poca cantidad. Si un ensayo en lugar de producir cristales observables da lugar a precipitados abundantes y amorfos, es indicativo de que se ha trabajado con una concentración muy elevada, por lo que hay que repetir el ensayo con menor cantidad de material de partida o diluyendo la disolución ácida inicial. Un error habitual en los principiantes es usar cantidades excesivas, tanto de material a analizar como de reactivo.

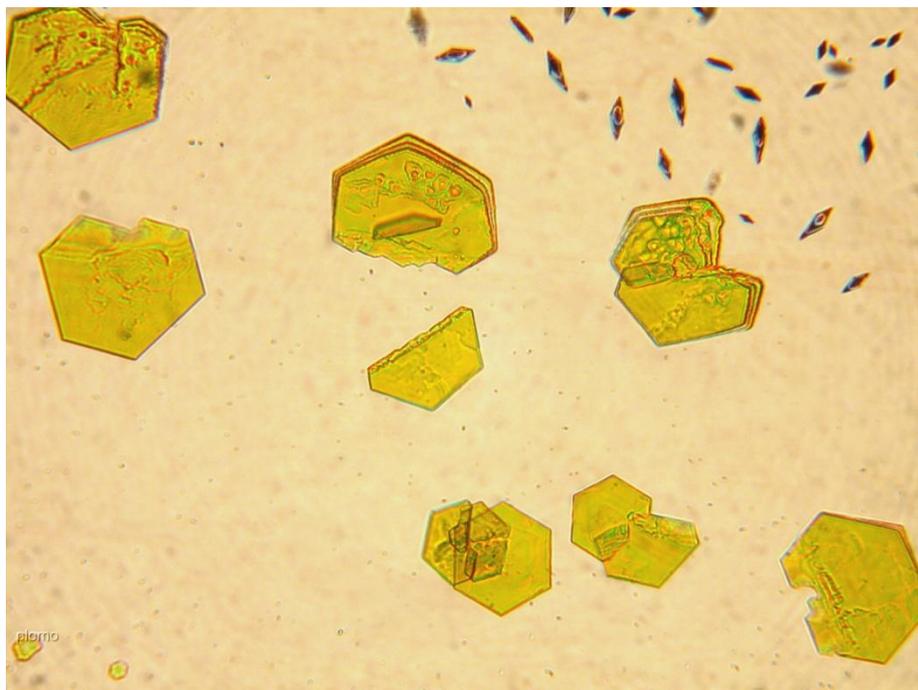
1. Plomo

a. Ensayo con yoduro potásico

El plomo es uno de los elementos más fáciles de determinar microquímicamente y constituye uno de los ensayos más frecuentes. Se utiliza como reactivo el yoduro potásico sólido, que origina un precipitado amarillo característico de yoduro de plomo (II). Para ello se toma un poco de polvo de mineral o un pequeño fragmento inferior a 1 mm en un extremo de un portaobjetos. Se añade una gota pequeña (10 microlitros) de ácido nítrico 1:1 y se calienta cuidadosamente sobre la llama del mechero de alcohol, sin que llegue a hervir emitiendo salpicaduras. Si el mineral no ha sido suficientemente atacado, se repite con una nueva gota de ácido.

Una vez seco, se disuelve el residuo en una gota de agua y se transfiere al centro del portaobjetos. Con ayuda de un palillo, se añade un trocito de yoduro potásico. Si hay plomo, se formará un precipitado amarillo. Se coloca un cubreobjetos sobre la gota y se

observa al microscopio: el yoduro de plomo forma cristales planos hexagonales, escamillas redondeadas y cristales con forma de estrella de David.

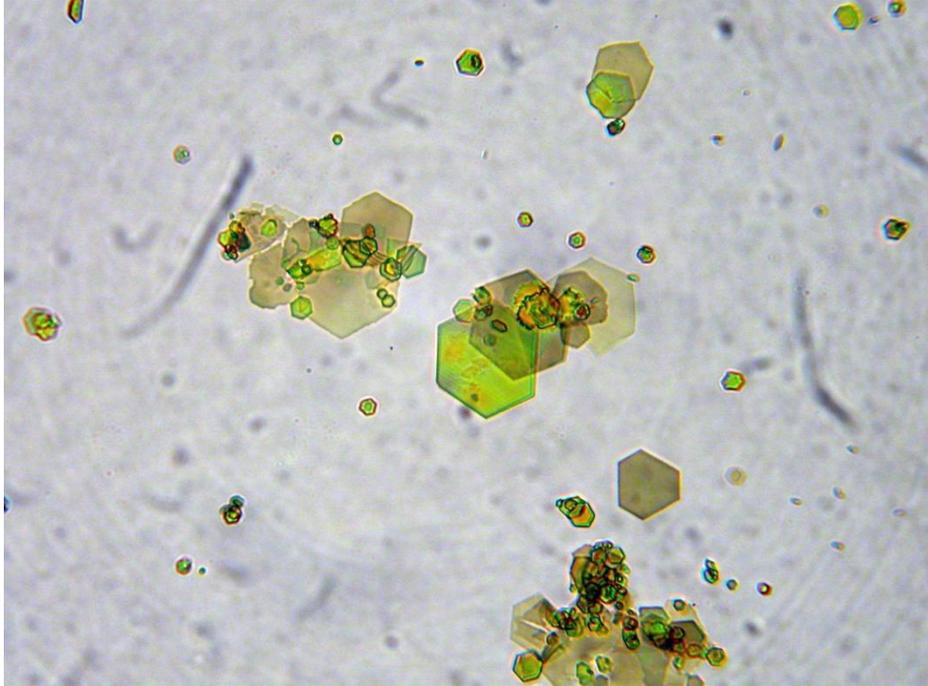


Ensayo de plomo en galena con yoduro potásico. Bellos cristales hexagonales de yoduro de plomo que se degradan con rapidez. En la esquina superior derecha, cristales de yodo elemental, formado por descomposición del yoduro.

Como se ha señalado antes, un error habitual en los principiantes es añadir gran exceso de reactivo (yoduro potásico en este caso), en cuyo caso no se forman los cristales hexagonales o bien se redisuelven y se forman cristales aciculares del yoduro doble de potasio y plomo. Igualmente, si se ha usado exceso de mineral de partida, el precipitado es abundante y no se puede observar el hábito hexagonal de los cristales, formándose en su lugar masas, escamas y discos. Si no se tiene experiencia, la mejor forma de adquirir soltura con la cantidad adecuada de mineral y reactivo es hacer un ensayo con mineral de plomo conocido (un fragmento de galena, piromorfita o de cerusita es ideal). Con un poco de práctica se conseguirán visualizar bellos cristales hexagonales de yoduro de plomo. La duración total del test es inferior a cinco minutos.

Para obtener cristales más grandes se puede calentar suavemente la gota tras añadir el yoduro potásico, dejándola enfriar después. Al calentar se disuelve parte del yoduro, que reprecipita al enfriar en forma de placas hexagonales de mayor tamaño (“lluvia de oro”).

Hay que tener en cuenta que el yoduro de plomo no es estable, descomponiéndose los cristales al cabo del tiempo, al secarse la preparación o si se calienta excesivamente. Durante esta descomposición se puede observar la formación pequeños cristales de yodo elemental, de color oscuro.



Ensayo de una muestra de mimetita con yoduro potásico

Este ensayo es específico del plomo y, según experiencia del autor, da resultado positivo con galena, anglesita, cerusita, plomo metálico y sus aleaciones, vanadinita, mimetita y piromorfita. Ocasionalmente, la presencia de otros metales, en especial bismuto, puede alterar el resultado. Para ello puede resultar útil el test con cloruro.

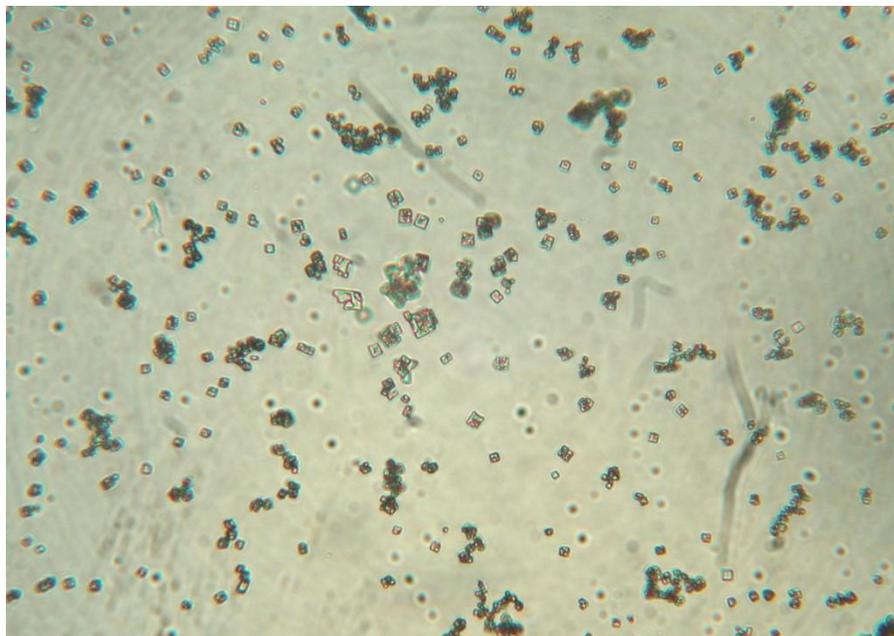
b. Ensayo con cloruro

El cloruro de plomo es más soluble en agua que el yoduro, pero, aun así, el cloruro puede constituir un interesante reactivo microquímico para el plomo. En este ensayo se opera exactamente de la misma manera que en el caso del ensayo con yoduro, pero substituyendo el reactivo yoduro potásico por una gota de ácido clorhídrico 1:5 o un pequeño fragmento de cloruro de sodio o potasio. Se forman cristales aciculares de cloruro de plomo, incoloros o blancos, de cloruro de plomo, muy vistoso en campo oscuro. Calentando suavemente la gota, el precipitado se disuelve casi completamente, reprecipitando al enfriar en forma de cristales prismáticos alargados y normalmente biterminados del hidroxiclорuro de plomo.



Ensayo de plomo con cloruro sódico (hidroxicloruro de plomo)

Si se usa un fragmento de cloruro de cesio, se forman pequeños cristales prismáticos del cloruro doble de plomo y cesio característicos de la especie y difícilmente confundibles con otros cloruros dobles de cesio.

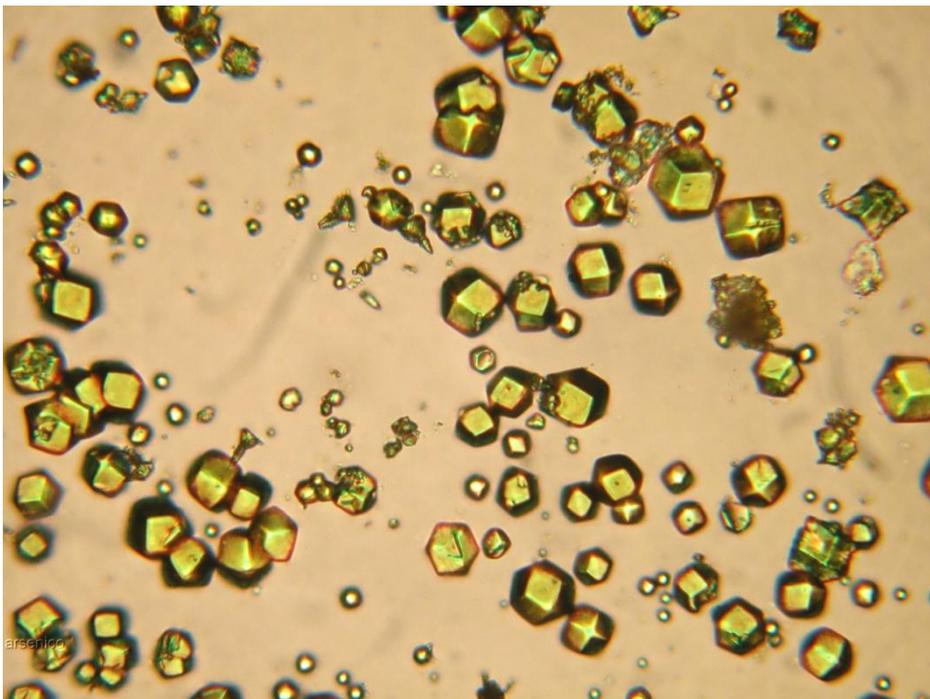


Ensayo de plomo con cloruro de cesio (cloruro doble de plomo y cesio)

2. Arsénico

a. Ensayo con molibdato amónico

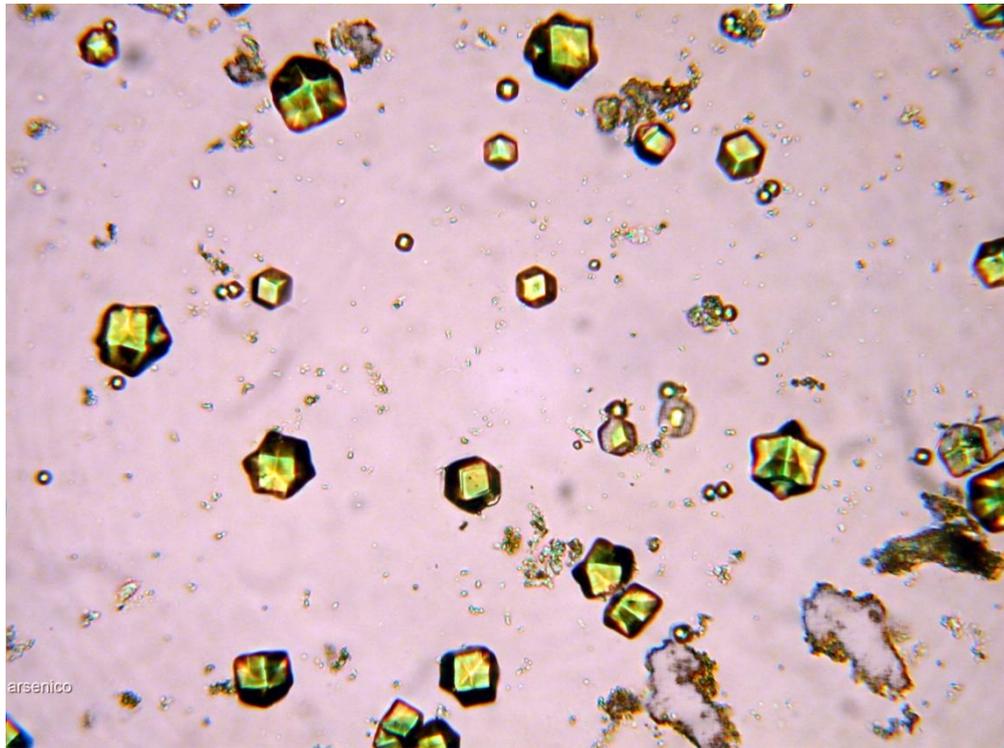
Este ensayo se basa en la precipitación del arseno-molibdato amónico y es válido para cualquier mineral con arsénico en presencia de otros metales, siendo validado para este artículo con arsenopirita, conicalcita y mimetita. El fósforo puede interferir por formación de fosfo-molibdato amónico, pero aun así este ensayo puede convertirse en un medio para diferenciar mimetita de piromorfita: el ensayo con fosfatos es menos sensible y puede ser negativo o conducir a un precipitado amarillo fino cuyos cristales son de mucho menor tamaño y con simetría octaédrica perfectamente distinguible del arsénico, o bien se forma un precipitado amorfo, debido a la mayor velocidad de precipitación del fosfo-molibdato. Si aun caben dudas, puede repetirse un ensayo dudoso añadiendo un pequeño fragmento de ácido tartárico previamente a la adición del molibdato: ausencia de precipitado indica fosfato.



Ensayo de arsénico en mimetita con molibdato amónico

Para la determinación del arsénico, el mineral se ataca en el extremo de un portaobjetos con una gota de ácido nítrico 1:1. En ocasiones es conveniente hacer varios ataques sucesivos. En este paso, todo el arsénico pasa a arseniato y el antimonio, caso de haberlo, queda como un residuo blanco de ácido antimónico. Tras evaporar a sequedad, el residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:7 y se transfiere al centro

del portaobjetos sin arrastrar el precipitado de antimonio. La gota se evapora cuidadosamente hasta casi sequedad y se añade una gota del reactivo molibdato amónico. Se evapora lentamente hasta sequedad evitando que hierva y el residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:7. Se coloca un cubreobjetos y se observa en el microscopio. En presencia de arsénico se verán cristales octaédricos o cubooctaédricos de color amarillo bien formados.



Ensayo de arsénico en arsenopirita con molibdato amónico

3. Plata

Los minerales que contienen plata como metal único son raros en la naturaleza. La mayoría contienen cantidades variables de cobre, plomo o antimonio, por lo que es necesario un ensayo específico que no resulte interferido por estos metales. Además, muchos minerales contienen plata aunque esta no forme parte de su composición como base (como el caso de la galena) y su identificación puede resultar útil. El ensayo microquímico constituye una vía ideal para identificar de modo rápido y fiable la presencia de plata en una muestra sólida.

a. Ensayo con bicromato potásico

Este ensayo es útil para el reconocimiento de plata en metales y aleaciones, plata nativa y todos los minerales de plata. En minerales como galena o tennantita

argentíferas, el test no da resultado positivo a no ser que el porcentaje de plata sea elevado. Esto constituye una ventaja al evitar ambigüedades.



Ensayo de plata con bicromato potásico

Siguiendo el procedimiento usual, un poco de polvo o un fragmento de mineral se disuelve en un portaobjetos con ácido nítrico 1:1, evaporándose con el mechero de alcohol cuidadosamente y evitando el sobrecalentamiento del residuo. Algunos minerales requieren el ataque sucesivo con varias gotas de ácido, como el caso de la pirargirita, hasta que se ha disuelto una cantidad de plata suficiente para el test. El residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico al 1% y se coloca en el centro del portaobjetos, evitando arrastrar cualquier sólido remanente, que puede estar constituido por antimonio o por azufre elemental y se añade un fragmento pequeño de bicromato potásico. Si hay plata, aparece un precipitado de color rojo formado por una mezcla de cristales de cromato y bicromato de plata. Los cristales de bicromato son tabulares, triclinicos y de color rojo rubí. Los cristales de cromato son ortorrómbicos. La proporción de cristales de bicromato y cromato da indicación de la pureza: en presencia de otros metales, de sulfatos, selenio o telurio la plata tiende a precipitar en forma de cromato. En minerales o plata más puros la tendencia es a formar bicromato. El resultado de este ensayo es espectacular y no ofrece dudas.

4. Zinc

a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

Este ensayo permite reconocer zinc en presencia de cobre, hierro o plomo. Para ello se atacan en el extremo de un portaobjetos un poco de polvo o un fragmento de mineral con una gota de ácido nítrico 1:1. Tras el ataque, se disuelve el residuo en una gota de ácido nítrico 1:7 y se transfiere al centro del portaobjetos. Se coloca al lado una gota del reactivo y se deja que mezclen unos segundos, tras lo cual se coloca un cubreobjetos y se observa en el microscopio. Si hay zinc, se formarán cristales plumosos incoloros y crecimientos en escalera o dendríticos característicos. Este ensayo es positivo con esfalerita, smithsonita y hemimorfita y minerales conteniendo zinc y cobre, como auricalcita.

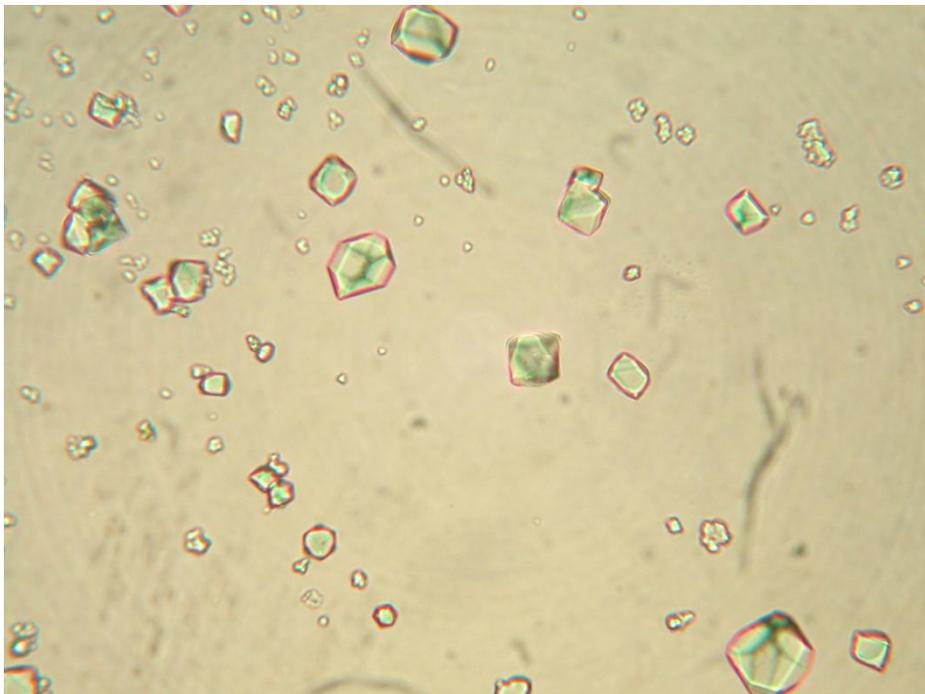


Ensayo de zinc con mercuritiocianato potásico

b. Ensayo con acetato de uranilo y sodio

El acetato de uranilo es un reactivo clásico para la determinación microquímica del sodio, pero en combinación con éste constituye además un reactivo útil para la confirmación de zinc en smithsonita, hidrocincita, esfalerita y zinc metálico. En este caso, la identificación se basa en la formación del acetato triple de uranilo, sodio y zinc, que forma cristales monoclinicos con un maclado característico que les confiere un

hábito pseudooctaédrico, aunque también pueden formar prismas alargados biterminados. Se distingue perfectamente de los cristales tetraédricos del acetato de uranilo y sodio, que también puede formarse en el ensayo.

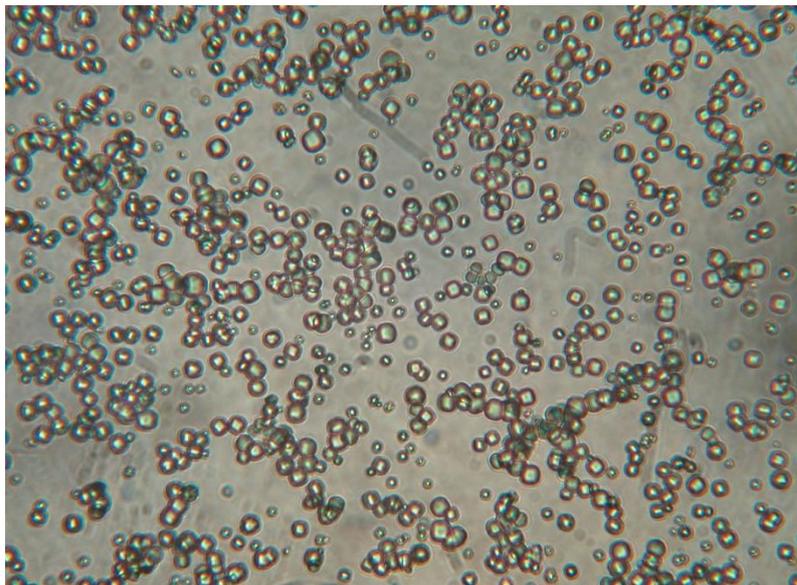


Ensayo de zinc con acetato de uranilo y sodio

Se opera disolviendo un poco de polvo o un fragmento de la muestra en una gota de ácido clorhídrico 1:3 sobre un portaobjetos y evaporando a sequedad. En este ensayo no hay riesgo de exceso de concentración, por lo que puede utilizarse una cantidad relativamente grande de material a ensayar. Al residuo seco se le añade una gota de una solución concentrada de cloruro sódico y se evapora a sequedad de nuevo, evitando la ebullición. Una vez frío el residuo, se coloca al lado una gota del reactivo acetato de uranilo saturado en ácido acético 1:4 y se deja fluir hacia el residuo por capilaridad. Tras unos segundos se coloca un cubreobjetos y se observa al microscopio. La presencia de cristales octaédricos o prismas monoclinicos indica que el material a ensayar estaba formado por un compuesto de zinc. En caso de observarse cristales tetraédricos perfectos o con el aspecto de placas triangulares (ver ensayo de sodio), la muestra no contenía zinc.

Otros metales divalentes como cobre, magnesio, manganeso o hierro, forman acetatos triples formando una serie isomorfa. Su solubilidad es mayor aunque pueden formar bipirámides y pseudoromboedros monoclinicos, anisótropos y poco refractivos

fácilmente distinguibles del compuesto de zinc, por lo que no constituyen una interferencia.



Ensayo de zinc con nitroprusiato sódico

c. Ensayo con nitroprusiato sódico.

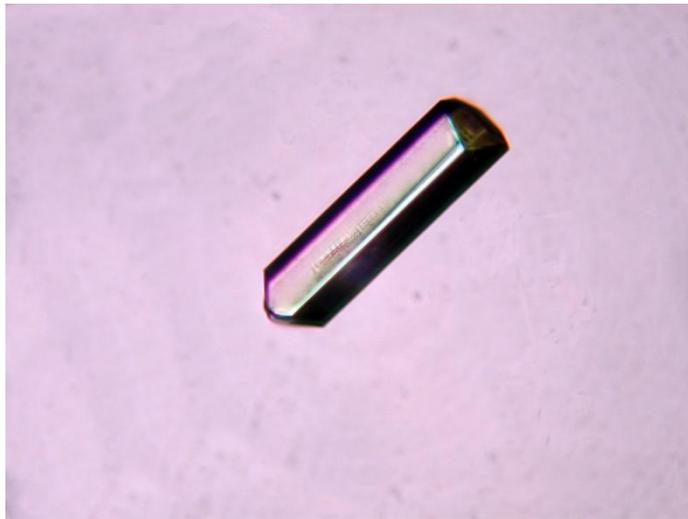
Este ensayo requiere que la concentración de zinc en la gota a examinar sea moderadamente alta. En este caso el zinc puede formar un nitroprusiato de zinc poco soluble. Para ello se ataca el mineral del modo habitual en el extremo de un portaobjetos y se disuelve el residuo en una gota de agua o de ácido nítrico diluido 1:7. Se transfiere al centro del portaobjetos y se añade una gota de solución de nitroprusiato sódico ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a saturación, preparada previamente disolviendo en una depresión de la placa de gotas la cantidad necesaria de reactivo en unas gotas de agua. Si hay zinc, se formará inmediatamente un precipitado pardo-amarillento lechoso formado por pequeños granos en crecimientos botroidales o sueltos, que, por reposo, van desarrollando caras cristalinas y adoptando la forma de cristales cúbicos, cubooctaédricos o dodecaedricos. Si los granos adquieren suficiente tamaño, se hace patente su color pardo amarillento. El cobre forma con el nitroprusiato un precipitado amorfo y abundante de color verde o azulado pálido. La única interferencia remarcable es el manganeso (II), que forma un nitroprusiato indistinguible del de zinc.

5. Cadmio

a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

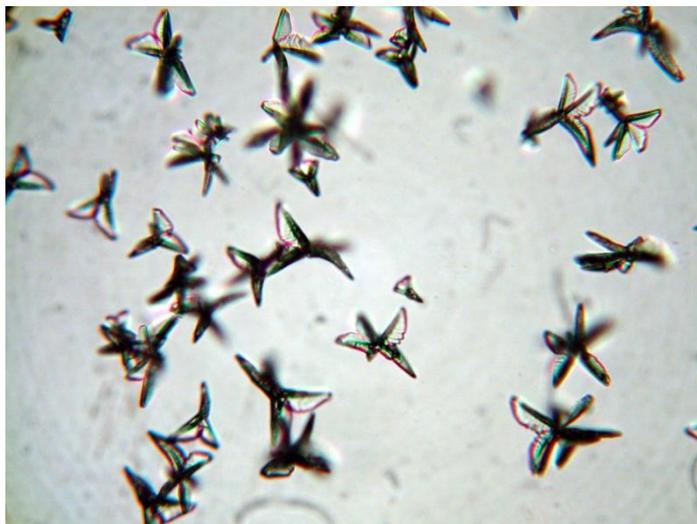
El ensayo de cadmio se realiza de modo similar al de zinc, añadiendo una gota del reactivo sobre una gota de la disolución de la muestra en ácido nítrico 1:7. En presencia

de cantidades mayores del 0.01% de cadmio, se observa la formación de cristales ortorrómbicos, incoloros y brillantes muy bien formados de la sal doble $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$. Los cristales no aparecen inmediatamente, sino que van creciendo poco a poco, adquiriendo su máximo desarrollo al cabo de varios minutos. El hábito de estos cristales constituye una prueba definitiva de cadmio. Este ensayo es positivo con greenockita y otros minerales de cadmio.



Ensayo de cadmio con mercuritiocianato potásico en ausencia de iones interferentes

En la Naturaleza, la forma más común del cadmio es como sustituyente del zinc en esfalerita y smithsonita. El ensayo con mercuritiocianato potásico también constituye una forma de reconocer mezclas cadmio-zinc. En este caso, el hábito de los cristales es diferente a los casos de zinc o cadmio puros, apareciendo inmediatamente crecimientos cristalinos muy característicos con aspecto de alas de insecto.



Ensayo de cadmio con mercuritiocianato potásico en presencia de zinc

b. Ensayo con cloruro de cesio

El cloruro de cesio es un reactivo sumamente útil en microscopía química, debido a que forma cloruros dobles poco solubles con muchos metales. Estos cloruros dobles tienen tendencia a formar cristales bien diferenciados que, salvo algunas excepciones, pueden constituir una prueba característica del metal. Es el caso del cloruro doble de cesio y cadmio (Cs_4CdCl_6), poco soluble y que permite reconocer el cadmio en presencia de zinc, cuyo cloruro doble con cesio presenta mucha mayor solubilidad.



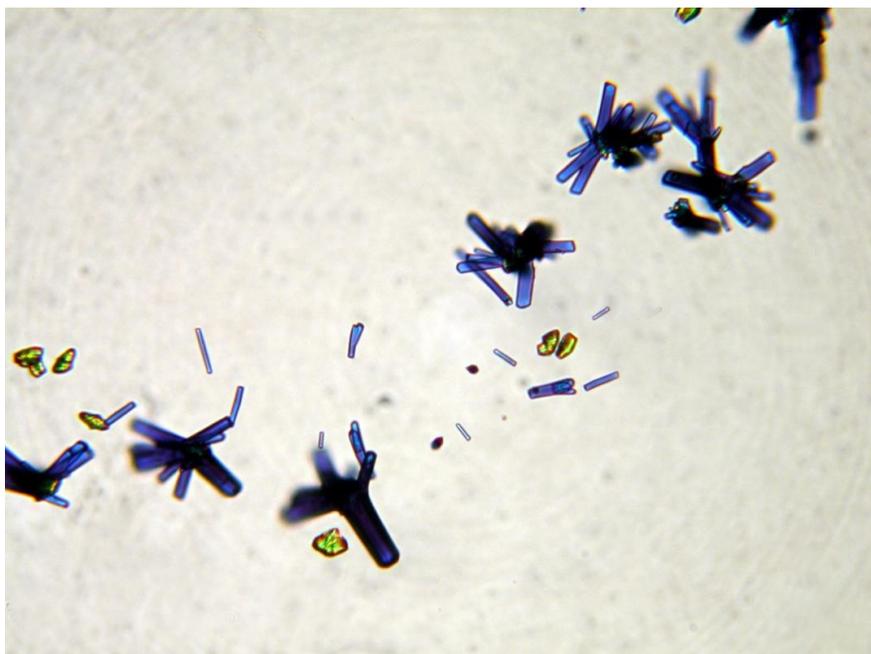
Ensayo de cadmio con cloruro de cesio

Para realizar la prueba se ataca el mineral con ácido nítrico 1:1 en un porta, como es usual. El residuo se disuelve en ácido clorhídrico 1:5, debido a que el cadmio debe estar como cloruro para poder obtener un ensayo positivo. Se transfiere la gota al centro del portaobjetos y se evapora hasta casi sequedad, redisolviendo en una gota de agua. Se coloca entonces una gota de solución saturada de cloruro de cesio al lado y se hace que se mezclen con ayuda de la punta de vidrio o plástico. Si hay cadmio aparecerá un precipitado blanco que, al microscopio, está formado por cristales bipyramidales de simetría hexagonal que, dependiendo de las condiciones del ensayo, recuerdan al hábito de la wurtzita. El ensayo requiere que la solución de reactivo este saturada y que la concentración de cadmio sea elevada.

6. Cobalto

a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

La determinación de cobalto por precipitación del mercuritiocianato de potasio y cobalto es uno de los ensayos más sencillos y seguros para la determinación de la presencia de cobalto, tanto solo como en presencia de cobre o níquel. Para ello se opera atacando un fragmento o polvo del mineral y ensayándolo siguiendo exactamente el procedimiento descrito para el caso del cinc. En este caso, se forman bellos cristales prismáticos de color azul violáceo, tanto aislados como formando agregados radiales. La presencia de níquel o cobre no interfiere, pudiendo determinarse los tres elementos simultáneamente en un solo ensayo. En caso de presencia de níquel, se forman esferulas de color verde oliva, tanto aisladas como formando el núcleo sobre el que crecen cristales prismáticos del mercuritiocianato de cobalto. En caso de presencia de cobre, si este está en menor cantidad, se forman pequeños cristales verde amarillentos.



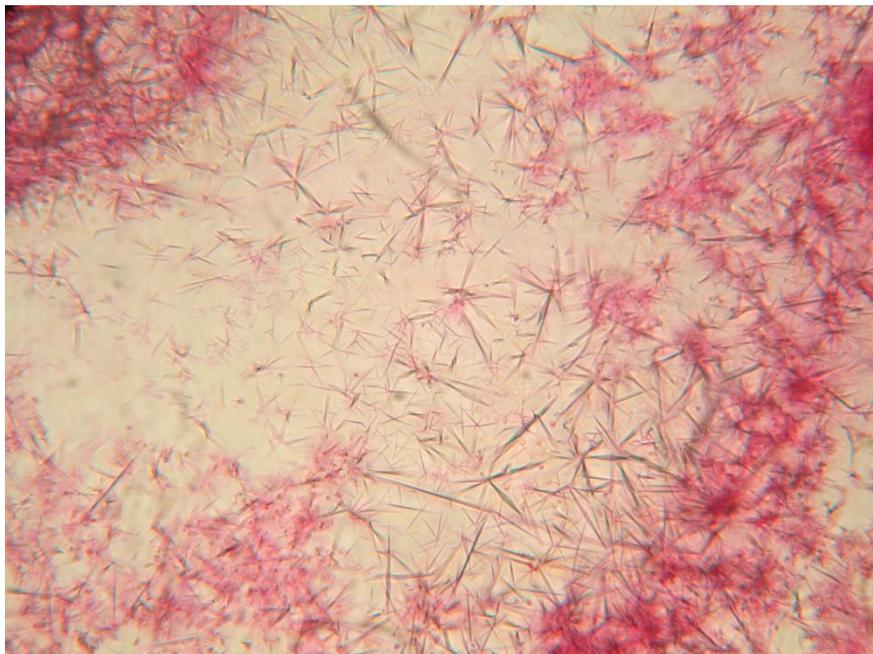
Ensayo de cobalto con mercuritiocianato potásico en presencia de cobre (cristales verdes)

7. Níquel

a. Ensayo con mercuritiocianato potásico

Operando de la manera descrita en el caso del zinc, en presencia de níquel se observa la formación de esferulas de color verde-parduzco, con el núcleo de color rosado si hay hierro presente. Debido a la mayor solubilidad del mercuritiocianato de

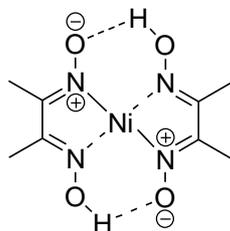
níquel, este ensayo no es tan sensible como en el caso del cobalto, por lo que en caso de negativo conviene evaporar un poco la gota hasta que comienza la precipitación.



Ensayo de níquel con dimetilglioxima

b. Ensayo con dimetilglioxima

Este ensayo es la mejor prueba para níquel y se basa en la formación de cristales del complejo insoluble níquel-dimetilglioxima:



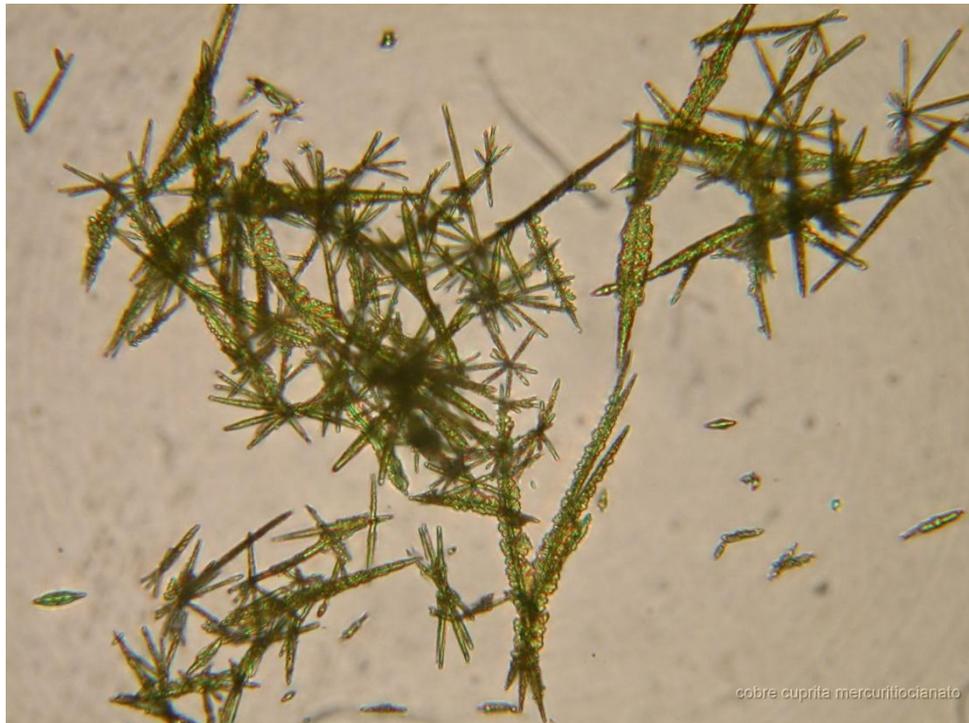
El material a ensayar se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:1 y se evapora a sequedad. El residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico 1:7, se transfiere al centro del portaobjetos y se evapora a sequedad. Se añade una gota de amoníaco al 20%, con lo que se disuelve el níquel y si hay hierro se forma un precipitado gelatinoso marrón, que no interfiere. Si el precipitado es abundante, se puede microfiltrar la gota y transferirla a otro punto del porta. Si la gota es de color azulado, contiene níquel o cobre. Si el color es intenso o se presupone que el níquel puede ser mayoritario, posiblemente la concentración sea elevada, con lo que conviene diluir en una placa de gotas hasta obtener un azul pálido o casi incoloro. Se añade cuidadosamente una gota de solución de dimetilglioxima al 2% en alcohol etílico y se coloca un cubreobjetos. En presencia de

níquel se forma inmediatamente un precipitado o coloración rosa característica o rojo-rosada si el níquel esta en concentración elevada. El precipitado en primera instancia aparece amorfo bajo el microscopio, pero tras unos minutos se aprecian masas de acículas que confieren un aspecto afelpado al complejo de níquel.

8. Cobre

a. Ensayo con mercuritiocianato potásico.

Operando de modo análogo al descrito para el zinc, en presencia de cobre se forma un precipitado verde amarillento de mercuritiocianato cúprico que crece en cristales aciculares o pequeños cristales prismáticos si la cantidad es muy pequeña y en forma de crecimientos arborescentes de cristales aciculares si la cantidad de cobre es mayor. Este resultado es positivo con todos los minerales y aleaciones de cobre.

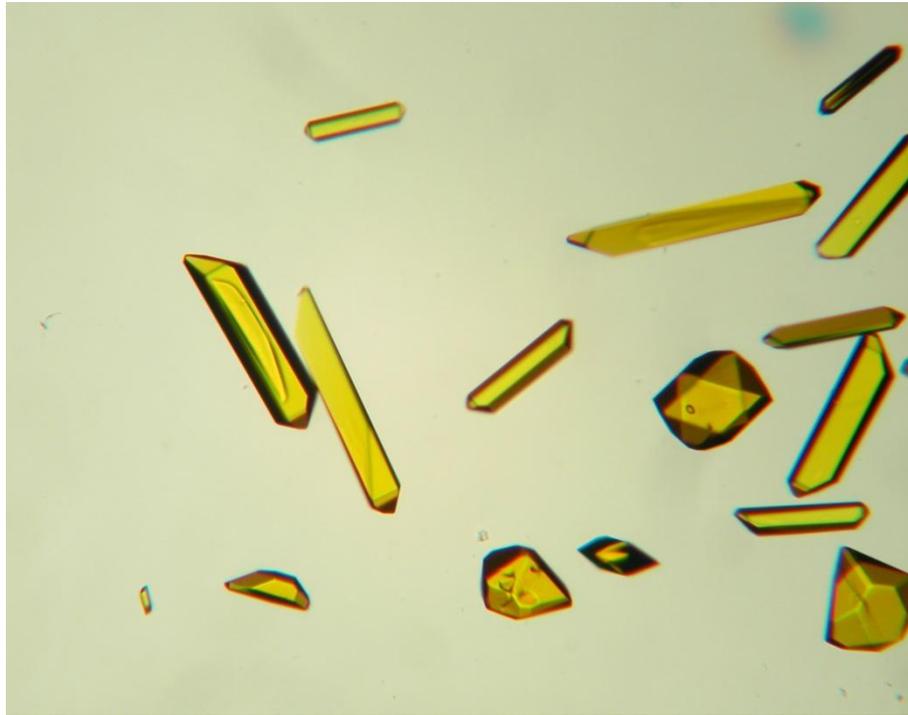


Ensayo de cobre en cuprita con mercuritiocianato potásico

b. Ensayo con cloruro de cesio

Este ensayo requiere una concentración alta de cobre para un resultado positivo. Para ello se disuelve un fragmento de mineral en una gota de ácido nítrico 1:1 situada en el extremo de un portaobjetos y se evapora a sequedad. El residuo se redisuelve en una gota de ácido clorhídrico 1:5 y se transfiere al centro del portaobjetos. La solución debe tener un color azul perceptible (indicativo de cobre) para asegurar un ensayo positivo. Se añade un fragmento de cloruro de cesio sólido a la gota, se deja que se disuelva y se

tapa con el cubreobjetos. Al cabo de unos segundos o unos minutos, según la concentración de cobre, se habrán formado bellos cristales prismáticos de color amarillo o amarillo anaranjado del cloruro doble de cesio y cobre.



Cristales de cloruro doble en el ensayo de cobre con cloruro de cesio

9. Mercurio

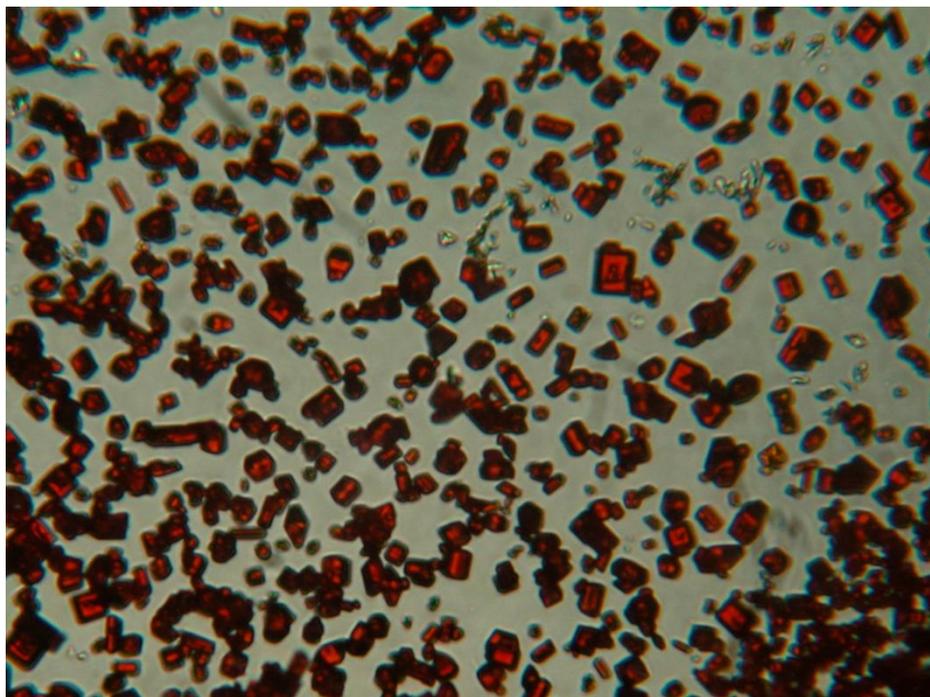
a. Ensayo con tiocianato potásico y cobalto.

Este ensayo es exactamente la inversa del test de cobalto con mercuritiocianato y el resultado bajo el microscopio es similar, con formación de cristales de mercuritiocianato de cobalto. El mineral se ataca como usualmente, en el extremo de un portaobjetos con ácido nítrico 1:1. Si la muestra es, posiblemente, cinabrio, conviene realizar el ataque con agua regia en lugar de ácido nítrico, aunque un ataque con varias gotas consecutivas de ácido nítrico ya produce un resultado positivo. Se evapora a sequedad en la llama del mechero de alcohol, sin que llegue a hervir la gota y sin sobrecalentar el residuo, para evitar la vaporización de la sal de mercurio. El residuo se disuelve en una gota de ácido nítrico al 1% y se transfiere al centro del portaobjetos. Se añade con ayuda de un palillo un pequeño fragmento de nitrato de cobalto sólido y, una vez disuelto, un pequeño fragmento de tiocianato potásico sólido. Se coloca un cubre y se observa bajo el microscopio. Si el mineral es de mercurio, se formaran cristales prismáticos azules

exactamente iguales a los descritos en el test de cobalto. El ensayo es muy sensible y da resultado positivo con cantidades extremadamente pequeñas de mineral.

b. Ensayo con yoduro potásico

En ensayo se basa en la formación de yoduro mercúrico, en forma de pequeños cristales tetragonales prismáticos o tabulares de aspecto rectangular y de color rojo bermellón.



Ensayo de mercurio con yoduro potásico

Para llevar a cabo el ensayo, se desliza una gota de disolución de yoduro potásico a concentración baja sobre la gota problema conteniendo mercurio. Si la concentración de yoduro potásico es elevada, los cristales de yoduro mercúrico se disuelven inmediatamente, formando una disolución incolora. Si sospechamos que existe mercurio y el ensayo da un resultado negativo, se puede añadir un pequeño fragmento de sulfato de cobre sólido. El cobre rompe el complejo yodurado, precipitando inmediatamente el yoduro de mercurio.

Otros metales que forman cristales con este mismo procedimiento son plomo (página 14), plata, en forma de masas amarillentas y talio, formando un precipitado granular de color negro con luz transmitida. El antimonio forma cristales rojos que se distinguen del precipitado mercurial por la presencia de cristales hexagonales. El cadmio, arsénico o bismuto pueden interferir en este ensayo.

10. Sodio

a. Ensayo con acetato de uranilo

Este es un ensayo clásico de microscopía química para la identificación del sodio. Este metal forma muy pocas sales poco solubles y ésta, el acetato doble de uranilo y sodio, es una de ellas. Además forma cristales inconfundibles, pertenecientes al sistema isométrico, isótropos y con hábito característico en tetraedros perfectos. Observados al microscopio, según la orientación los prismas tetraédricos asemejan placas triangulares, en ocasiones de color oscuro o casi negro debido a reflexión total interna, aunque realmente el precipitado es amarillo pálido casi incoloro. No existe ningún elemento que forme estos cristales por lo que el ensayo es inconfundible.



Ensayo de sodio con acetato de uranilo

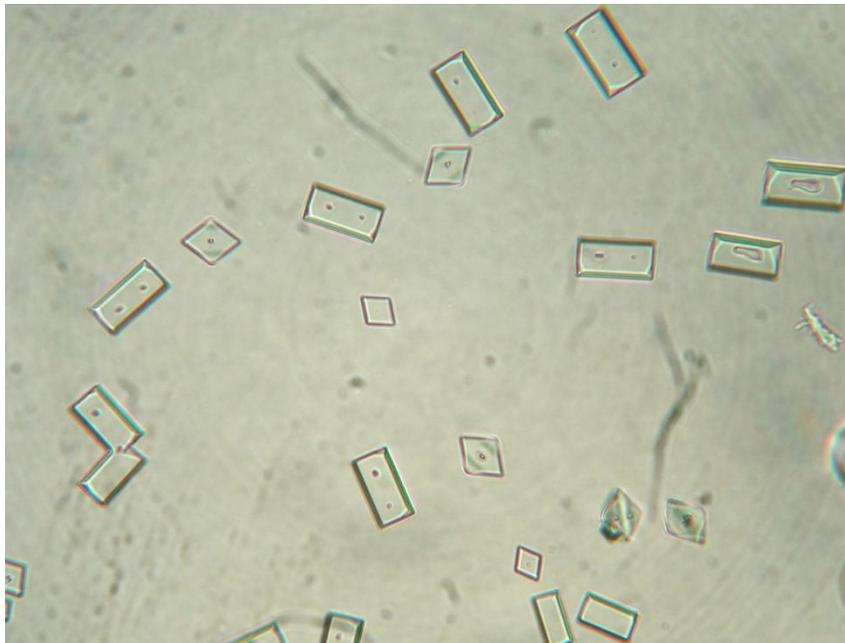
La disolución que supuestamente contiene sodio, que debe estar en concentración elevada, se evapora a sequedad en un portaobjetos evitando la ebullición. Tras ello se deposita una gota de reactivo acetato de uranilo saturado en ácido acético 1:4 al lado del residuo y se hace fluir por capilaridad sobre el residuo. Tras unos segundos, se cubre con el cubreobjetos y se observa al microscopio. Si la disolución contiene sodio en cantidad alta, se observarán los cristales tetraédricos descritos anteriormente. Si hay potasio en cantidad alta, amonio, plata, rubidio o cesio se observarán cristales aciculares del acetato doble, que forman una serie isomorfa. Si la solución de partida contiene

carbonato, fosfato, arseniato u otros precipitantes de uranilo, se formara un precipitado gelatinoso o granular.

11. Potasio

a. Ensayo con ácido perclórico

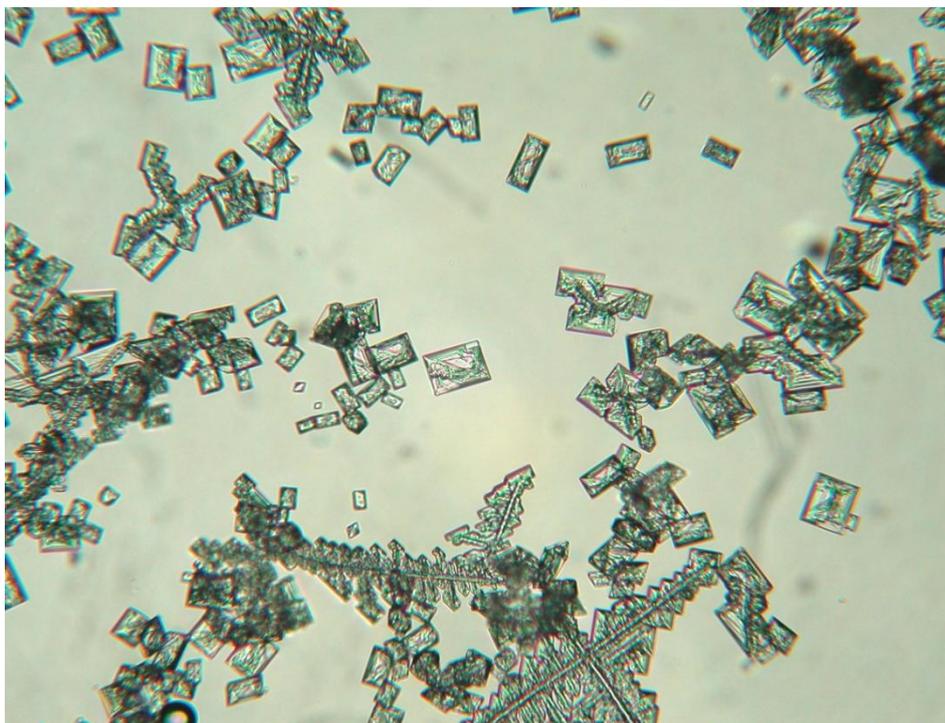
Este ensayo es ideal para reconocer la carnalita o la silvita o bien distinguir ésta de la halita, aunque es válido para cualquier disolución en la que el potasio sea un componente importante. Para ello se disuelve un fragmento de mineral en una gota de agua, si es soluble en ésta. Si no, se ataca el mineral como es usual y se disuelve el residuo seco en una gota de agua o de ácido clorhídrico 1:3. La gota de disolución de mineral se transfiere al centro de un portaobjetos y se añade una gota de ácido perclórico (HClO₄) al 20%.



Ensayo de potasio con ácido perclórico. El potasio en la muestra problema se encuentra en baja concentración

El perclorato potásico es poco soluble y comienza a precipitar inmediatamente en forma de cristales prismáticos ortorrómbicos incoloros, aislados si la concentración de potasio es baja y formando agregados o crecimientos dendríticos si la concentración es alta. Para apreciar mejor el hábito característico del KClO₄ es conveniente que la solución tenga la concentración adecuada para formar cristales aislados y bien formados y con el aspecto de prismas y plaquitas rectangulares. Si la temperatura es baja o la precipitación es lenta, los cristales pueden terminar en pirámide. El sodio no interfiere, al ser su perclorato soluble. El rubidio y cesio forman percloratos poco solubles isomorfos con el de potasio, sin embargo constituyen una interferencia poco probable en

la naturaleza. Talio (Tl^+) y amonio (NH_4^+) son otras interferencias potenciales, sin embargo su solubilidad es mayor.



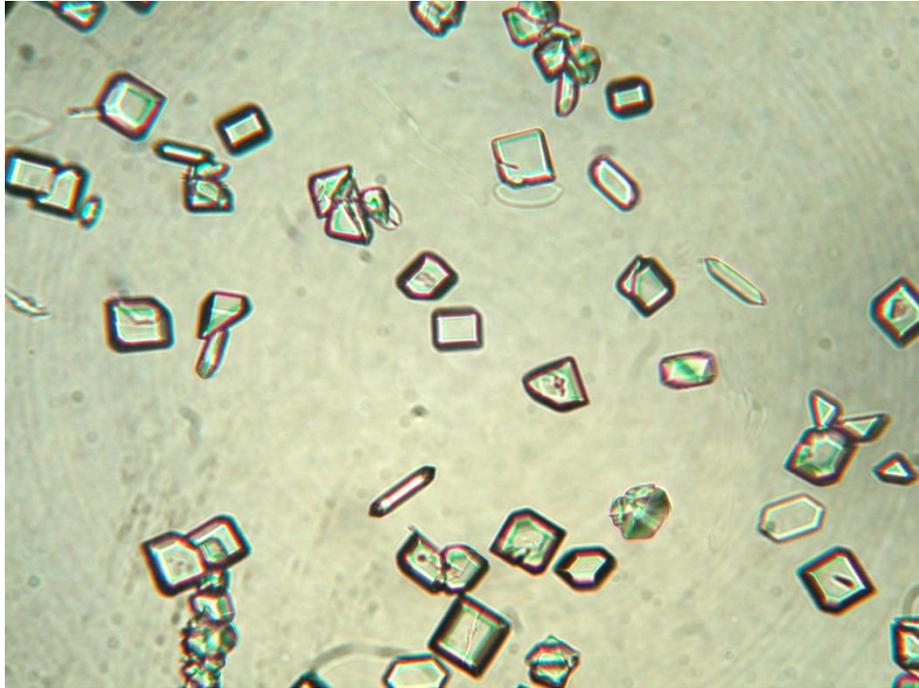
Ensayo de potasio con ácido perclórico. El potasio se encuentra en concentración elevada. Observese la disminución del tamaño de los cristales y la formación de crecimientos dendríticos

El permanganato potásico es isomorfo con el perclorato potásico. Esta circunstancia es de utilidad al mejorar la sensibilidad del ensayo: si a la disolución problema se le añade una pequeña cantidad de permanganato sódico (no potásico!), el perclorato lo incorpora al precipitar, tiñéndose de violeta y mejorando la visualización en el microscopio (mejora aparente de sensibilidad). Además, la presencia de permanganato disminuye la solubilidad del perclorato potásico (mejora real de sensibilidad).

b. Ensayo con ácido tartárico

Este ensayo es válido únicamente con las sales solubles de potasio. Se basa en la baja solubilidad del tartrato ácido de potasio ($KH(C_4H_4O_6)$), que forma cristales prismáticos ortorrómbicos de hábito irregular: placas rectangulares, prismas terminados en pirámide y formas hemihédricas características. Para realizar el ensayo evaporamos a sequedad una gota de la disolución problema en el centro de un portaobjetos. Sobre la costra de material seco se añade una gota de una disolución concentrada de ácido tartárico preparada en la placa de gotas en el momento del ensayo. Como pasaba en el caso del ensayo con perclorato, las interferencias son raras y, en este caso, los tartratos

de rubidio y cesio cristalizan en el sistema hexagonal y el de amonio en el monoclínico, por lo que pueden reconocerse por su morfología cristalina. El calcio constituye la única interferencia seria en este ensayo, al formar un tartrato de morfología similar.



Ensayo de potasio con ácido tartárico



Ensayo del alumbre en la determinación de potasio

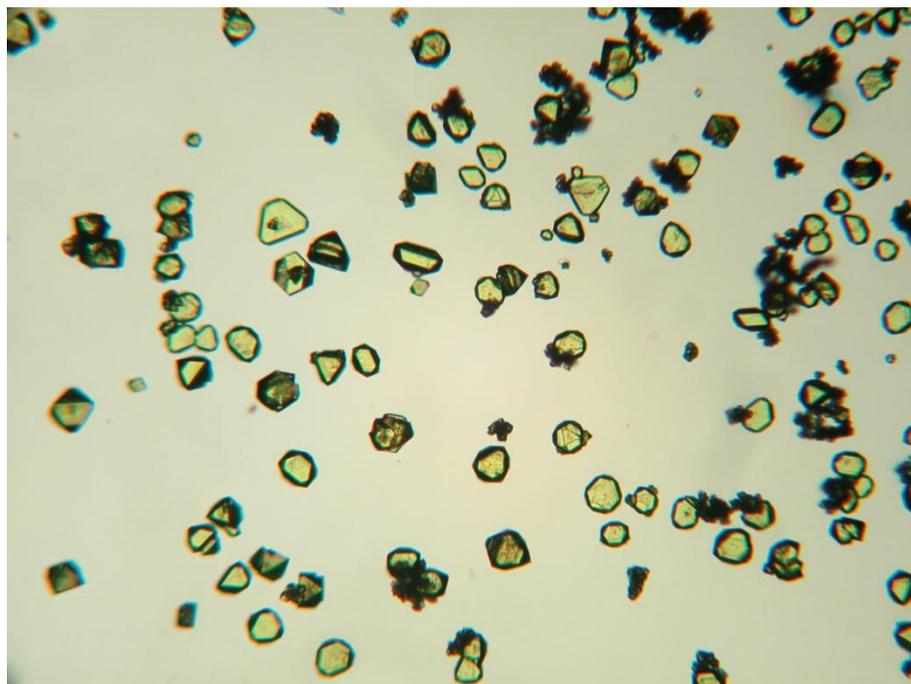
c. Ensayo del alumbre

Si a una disolución neutra conteniendo potasio le añadimos un fragmento de sulfato de aluminio sólido y una gota de ácido sulfúrico al 10% o bien un fragmento de sulfato de sodio sólido, se forman cristales prismáticos de simetría octaédrica o cubo-octaédrica del alumbre potásico o sulfato doble de aluminio y potasio. El sodio no interfiere, debido a que su alumbre es mucho más soluble. Una pequeña cantidad de sulfato o cloruro de cromo (III) mejora la sensibilidad del ensayo, al incorporarse el cromo en sustitución del aluminio, tiñendo los cristales de color violáceo.

12. Teluro

a. Ensayo con cloruro de cesio

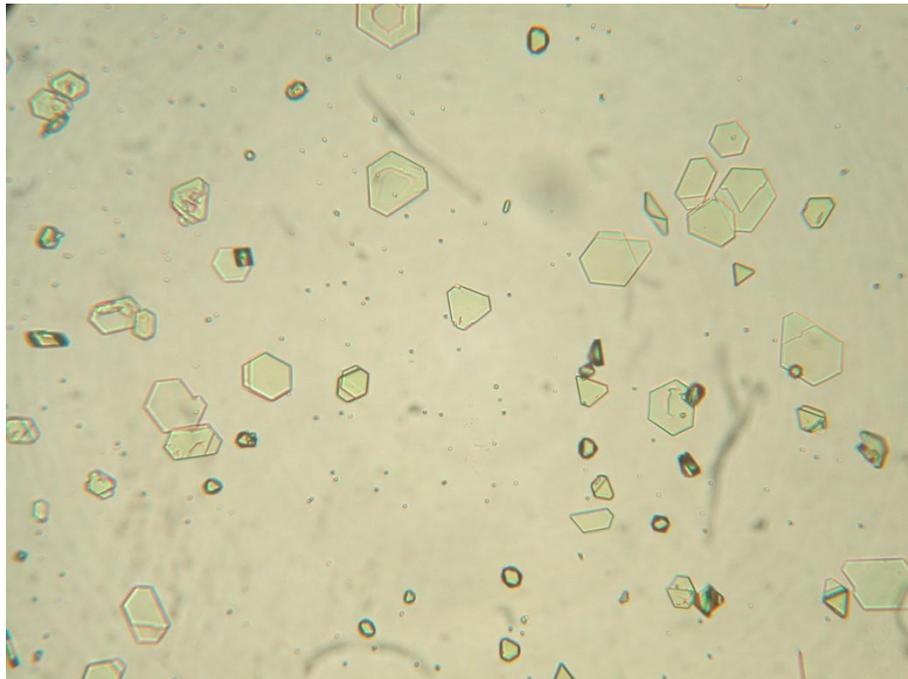
Este ensayo es la mejor prueba de microscopía química para el reconocimiento de teluro y es positiva con cualquier mineral con contenido significativo de este elemento o con teluro metálico, permite distinguirlo del selenio, que no forma compuestos similares, además de ser de fácil realización y específico.



Ensayo de teluro con cloruro de cesio, encontrándose el teluro a concentración elevada

El material se disuelve, como usualmente, en una gota de ácido nítrico 1:1 en el extremo de un portaobjetos. Se evapora a sequedad procurando no sobrecalentar el residuo, que de haber teluro, es de color blanco. Si se sobrecalienta se forma el ácido teluroso (H_2TeO_3) anhidro, muy poco soluble posteriormente en ácidos.

El residuo se disuelve en una gota de ácido clorhídrico 1:5 y se transfiere al centro del portaobjetos. Se añaden unos cristallitos de cloruro de cesio sólido o una gota de cloruro de cesio saturado en agua. En presencia de telurio se forma un precipitado de color amarillo de Cs_2TeCl_6 . Al microscopio, si la concentración de telurio es alta, se verán cristales octaédricos y precipitado de aspecto granular. Si la concentración es menor, se forman preferentemente cristales tabulares pseudo-hexagonales muy finos. Dado que el ensayo requiere una cantidad relativamente elevada de telurio, si este es negativo y hay sospechas de que debería estar presente, conviene repetir el ensayo con mayor cantidad de producto de partida y concentrando el extracto clorhídrico. Un ensayo negativo puede darse por insuficiente concentración de telurio, insuficiente oxidación del mineral a telurato y formación de TeO_2 o por sobrecalentamiento del residuo.



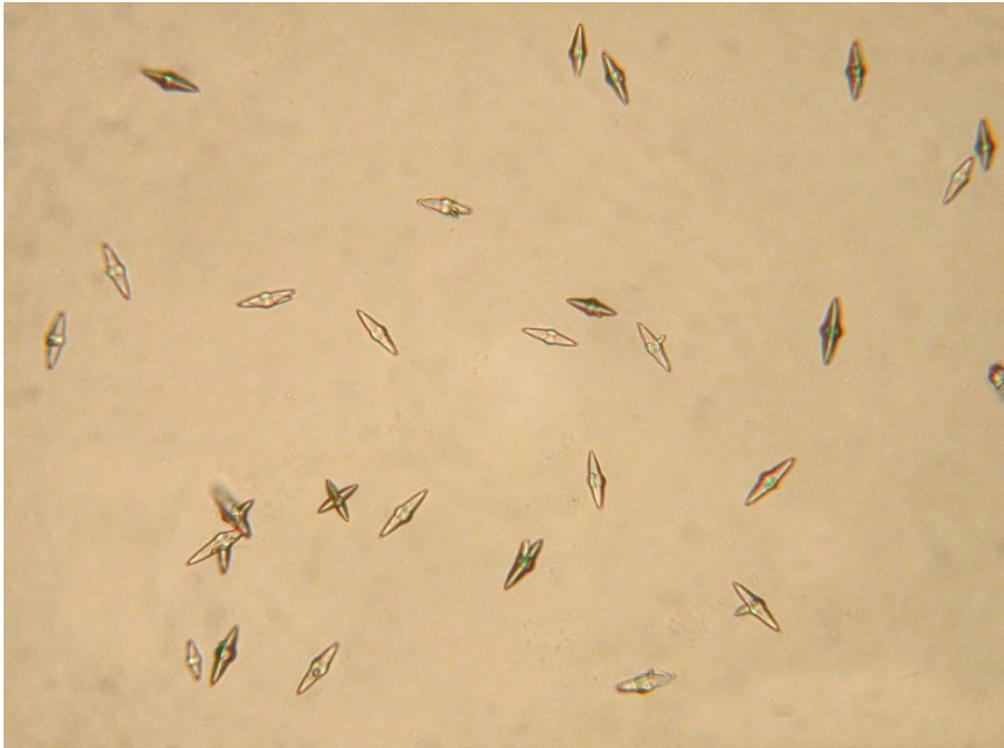
Ensayo de telurio con cloruro de cesio. En esta prueba el telurio se encuentra a baja concentración

Determinaciones que pueden requerir preparación previa

13. Bario

a. Ensayo con wolframato sódico. Distinción entre barita y celestina.

Este ensayo se basa en la formación de cristales de wolframato de bario, que poseen una morfología octaédrica elongada muy característica, marcadamente refractivos en la zona central (Deniges, 1929). El test es muy útil en la distinción entre barita y celestina y para el reconocimiento de bario en cualquier muestra sólida o líquida.



Ensayo de bario en barita con wolframato sódico

En el caso del ensayo de barita y celestina, la desventaja es la gran insolubilidad de estos minerales y su resistencia al ataque por ácidos y se requiere una preparación previa de la muestra: se toma un hilo de platino y se hace un pequeño aro de mas o menos un milímetro en un extremo. Se humedece con agua y se adhiere un poco de polvo del mineral. El hilo con el polvo de mineral se introduce en la parte baja, de color azul, de la llama de un mechero de gas. Con esto el sulfato se reduce a sulfuro. Se coloca una gota de solución al 1% de wolframato sódico en un portaobjetos y se introduce en ella el aro del hilo de platino con el mineral reducido, agitando para desprender el polvo. Se coloca un cubreobjetos y se observa al microscopio. Al cabo de

un tiempo entre unos segundos y dos minutos se podrán observar los cristales octaédricos característicos de wolframato de bario. En caso de que la muestra sea celestina en lugar de barita, el ensayo suele ser negativo o, si se ha utilizado bastante polvo del mineral, se forman cristales esferoidales de wolframato de estroncio, perfectamente distinguibles de los de bario.

Otra posibilidad es la fusión con carbonato sódico. Se hace una pequeña perla en el arito del hilo de platino, fundiendo un poco de polvo de carbonato sódico con la llama del mechero Bunsen. Una vez fría, se adhiere polvo del mineral y se vuelve a fundir. Se coloca la perla fría en un portaobjetos y se disuelve en una gota de ácido clorhídrico 1:5. Se evapora a sequedad y se disuelve el residuo en una gota de wolframato sódico al 1%. Si el mineral es barita, se formarían los cristales octaédricos característicos. Si es celestina, el ensayo es negativo.

14. Paladio

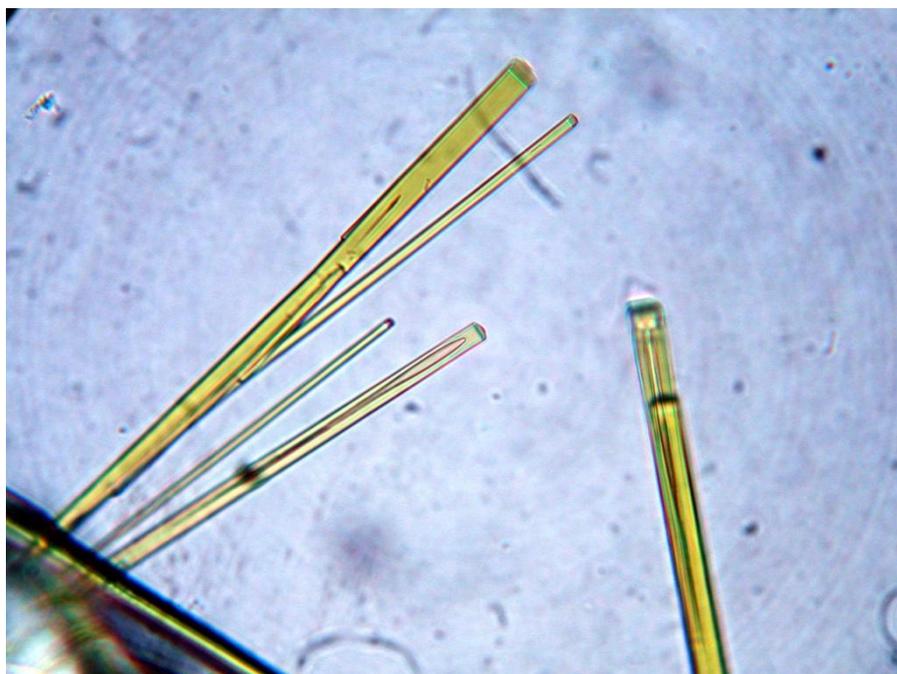
a. Determinación con cloruro potásico

La determinación de metales preciosos es interesante en el estudio de aleaciones y metales. Si bien es menos común en minerales, puede tener interés ocasional en la confirmación de oro, platino o paladio en pepitas y otros metales nativos. La determinación de estos elementos por microscopía química es problemática por la insolubilidad de estos metales y las dificultades en su separación, además de su similitud química, que conlleva frecuentes reacciones interferentes, pero aun así es una determinación accesible en el caso del oro, platino y paladio.

La disolución de la muestra se basa en la formación de complejos clorurados, por lo que debe realizarse con agua regia. Para ello, de forma usual, se ataca un poco de polvo o un fragmento de mineral con gotas sucesivas de agua regia hasta que se observe la formación de residuo visible al evaporar. La presencia de osmio o iridio incrementa la insolubilidad, por lo que en ocasiones es necesaria la fusión con cloruro sódico, procedimiento que por su dificultad no detallaremos aquí. Una vez disuelta la muestra con supuesto paladio (no debería quedar más concentrada que un 1-5%), se puede determinar gracias a la insolubilidad del cloropaladato potásico (método desarrollado por el autor a partir de Fraser, 1930).

El residuo formado por el ataque se disuelve en una gota de agua acidulada con ácido clorhídrico (2 gotas de agua+1gota de HCl 1:3). El paladio, que se disuelve en

agua regia en forma de complejos cloropaldato (VI), se reduce a paladio (IV) al evaporar a sequedad. La redisolución en agua acidulada con clorhídrico hace que el paladio se disuelva en forma de complejo PdCl_4^{2-} . Interferentes, en especial Ru, Os y la mayor parte del Ir, quedan precipitados en el residuo. La gota de disolución se transfiere al centro del portaobjetos y se añade un cristalito o un grano de cloruro potásico sólido. Al cabo de unos minutos se forman cristales aciculares o prismáticos muy elongados de color amarillo canario intenso de cloropaldato potásico (K_2PdCl_4), fácilmente distinguibles de los cristales cúbicos incoloros de cloruro potásico que suelen formarse también.



Ensayo de paladio con cloruro potásico

El oro, de estar presente, no precipita. El platino forma cristales de cloroplatinato potásico en forma de maclas en cruz, crecimientos plumosos y cristales prismáticos cortos, fácilmente distinguibles del paladio por la morfología cristalina. Si hay iridio en disolución, se forman cristales cúbicos negros muy pequeños.

Referencias

Behrens H., A Manual of Microchemical Analysis, London, 1894.

Chamot E.M., Mason C.W. (1928) Chemical Microscopy parts I, II and III. Journal of Chemical Education, vol 5.

Chamot E.M., Mason C.W.. Handbook of Chemical Microscopy. New York, 1931.

Deniges G. (1929) Microchemical test for barium with sodium tungstate. Annales de Chimie Analytique, 11, 365.

Fraser H.J. (1930) Microchemistry of the precious metal elements. American Mineralogist, 22, 1016.

Short M.N., Microscopic determination of the ore minerals. Geological Survey Bulletin n° 914, Washington, 1940.

Staples L.W. (1936) Mineral determination by microchemical methods. American Mineralogist, vol 21, pp. 613-634.

