

Marcha analítica o sistemática para la determinación de cationes y aniones

Vidal de P.
(Conclusión) 1138

EXAMEN ANALITICO DE LOS ANIONES EN UNA SOLUCION

El problema de la investigación de los ácidos o aniones no es tan sistematizado como el de los metales o cationes: sin embargo, suelen tener reacciones características, por las cuales, aun cuando unos estén en presencia de otros, no es difícil descubrirlos. Con todo, se pueden presentar algunos casos particulares: por ejemplo, la mezcla de ácidos derivados del mismo metaloide, como los derivados del azufre, que todos dan la reacción del hénar; o de algunos, que presentan reacciones muy parecidas, como los de la familia de los hidrácidos halogenados, que ofrecen alguna dificultad, cuando se quieren caracterizar, sin separarlos. En estos casos bastan pequeñas marchas sistemáticas parciales, para poderlos determinar.

CLASIFICACIONES ADOPTADAS. Tres son las clasificaciones o divisiones, que parecen más útiles para la investigación de los ácidos.

1º Los ácidos se pueden dividir en **volátiles** y **fijos**, según que hervidos con ácido sulfúrico concentrado son de salojados o no.

2º En **reductores**, **estables** y **oxidantes** con los reactivos que después indicaremos.

3º Según la manera que tienen de precipitar con los reactivos **cloruro de bario** y **nitrate de plata**, se pueden dividir en tres grupos.

1ª DIVISION.—En fijos y volátiles.

Calentados en un tubo de ensayo, primero con ácido sulfúrico diluido y después con ácido sulfúrico concentrado, se desprenden sólo los volátiles, o los que se descomponen, dando productos volátiles, que se reconocen como hemos indicado en el ensayo del tubo cerrado.

ACIDOS VOLATILES. En general se puede decir que dan productos volátiles todos los derivados de los elementos de la primera columna (1) de las semi-series negativas, tanto los hidrácidos, como los oxácidos. Además los derivados del azufre, del nitrógeno y del carbono.

Para la investigación de los ácidos volátiles sirve el aparato de la fig. 1, donde se pueden volatilizar y recoger en reactivos apropiados, que se ponen en el tubo de ensayo, teniendo la precaución de cerrar el orificio α con el dedo o con un anillo de caucho. El orificio α sirve para introducir en él papeles reactivos especiales, con los que se puede caracterizar la mayoría de los gases. Haciendo varios orificios en el tubo se pueden reconocer a la vez los gases de una mezcla, poniendo varios papeles reactivos.

Por ejemplo: un gas incoloro, que colorea de azul el papel almidonado, que lleva una gota de ácido yódico puede ser el anhídrido sulfuroso, el ácido sulfhídrico, u otro reductor. Con una gota de cloruro de cadmio, puesta en otro papel el ácido sulfhídrico dará precipitado amarillo, y el anhídrido sulfuroso no la alterará.

El **amoníaco** y el anhídrido sulfuroso volverán negro el papel impregnado de nitrato mercurioso, por dejar mercurio metálico libre; pero el primero dará reacción azul con el papel de tornasol, y el segundo roja.

ACIDOS FIJOS. Son fijos los oxácidos derivados del fósforo, del silicio, y del boro, y además todos los otros ácidos derivados de los metales, menos el ácido ósmico, el ácido ruténico, y el cloruro de cromilo, que podría obtenerse del ácido crómico en presencia de un cloruro.

Aun el silicio y el boro se pueden volatilizar como fluoruros en presencia del ácido fluorhídrico, y el fósforo de los fosfitos e hipofosfitos y el arsénico y antimonio de todos sus

oxácidos como fosfamina, arsenamina y estibamina en presencia del zinc, que los reduce, al producir hidrógeno nascente.

SEGUNDA DIVISION

EN REDUCTORES, ESTABLES Y OXIDANTES

Cada elemento suele tener un ácido más estable que los otros, correspondiente a un número de valencias, fijo para dicho elemento. Esta estabilidad es sólo relativa al oxidante o reductor, que se emplee.

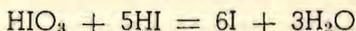
Los reactivos propuestos por Koninck son los siguientes:

REACTIVOS DE LOS REDUCTORES. Los ácidos reductores se pueden dividir en dos secciones, según que se oxiden con mayor o menor dificultad, y cada sección tiene sus reactivos propios.

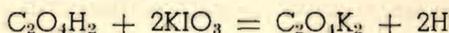
Sección 1a. Reactivos de los ácidos más reductores, que se oxidan con gran facilidad.

1). Una mezcla ácida de ferricianuro de potasio y de cloruro férrico. Con un reductor, que convierta la sal férrica en ferrosa, o el ferricianuro en ferrocianuro, aparecerá en seguida un precipitado azul (azul de Turnbull o azul de Prusia).

2). El ácido yódico puesto sobre un papel almidonado de modo que permanezca completamente incoloro. Bastará la menor traza de reductor para que se forme ácido yorhídrico, que con el exceso de ácido yódico dejará yodo libre, que coloreará de azul el almidón.



En lugar de ácido yódico se puede usar el papel de Mohr, que es un papel almidonado impregnado de una solución de yodato potásico y de ácido oxálico. Al humedecerlo, se formará ácido yódico.



Sección 2a. Reactivos de los ácidos menos reductores, o que se oxidan con menos facilidad.

3). Solución sulfúrica de permanganato de potasio.

1. Todos los ácidos reductores de la sección primera de-

coloran también el permanganato de potasio, pero los de la sección segunda no ejercen acción sobre los reactivos de la sección primera.

2. Los reactivos, que se colorean, como son los de la sección primera, son muy sensibles: bastarán trazas de reductor para que la reacción aparezca. Al contrario, los reactivos que se decoloran son menos sensibles, porque será preciso destruir todo el reactivo, para que se manifieste la presencia del reductor; por esto conviene usar la solución de permanganato lo más diluída posible, con tal que la coloración sea todavía aparente.

REACTIVO DE LOS ACIDOS OXIDANTES

4). Papel almidonado de yoduro de potasio, en solución débilmente acidulada con ácido clorhídrico.

Este reactivo es ya sensible al oxígeno caliente, que arrastra la llama de un mechero.

El ensayo preliminar de un problema con estos reactivos puede orientar al analista para resolverlo con presteza; pues, cuando los reactivos no sufran alteración, por ello sólo se pueden excluir muchos ácidos. En general la presencia de reductores indicará la ausencia de oxidantes, sobre todo si se ha partido de soluciones ácidas y se ha calentado, pero no siempre. Cuando una solución modifique tanto los reactivos de los oxidantes como los de los reductores, se podrá sospechar en ella con fundamento de la presencia del agua oxigenada, del yodo libre o de un nitrito.

Nunca se han de omitir estos ensayos preliminares, como no se deja de comprobar la acidez o alcalinidad con el papel de tornasol, antes de comenzar la marcha sistemática de los cationes.

CUADRO DE DISTRIBUCION DE LOS ACIDOS POR SUS PROPIEDADES OXIDANTES O REDUCTORAS

Reductores	Estables	Oxidantes
Sección I.	Sección II.	
GRUPO I.		
H_2SO_3	$H_2C_2O_4$ (en caliente)	H_3PO_4 H_2SiO_3
		H_2CrO_4 H_2MnO_4

	H_3PO_3	H_2CO_3	H_3AsO_4
		HF	HIO_3
		H_2SiF_6	
		H_2SO_4	
$H_2S_2O_8$	H_3AsO_3	H_3BO_3	

GRUPO II.

HI	HBr	HCl	Cl. Br. I. (libres)
H_2S (H_2Sx)	HCl	(en sol. dil.)	(O caliente de la llama).
	(en sol. conc. o gas).		HClO
H_3PO_2	HCN		HBrO
$H_4Fe(CN)_6$	HSCN		HBrO ₃
(colorea sin reducir)	I. (libre)		$H_3Fe(CN)_6$
HNO_2 (coloración poco intensa)	$H_4Fe(CN)_6$		$H_2S_2O_8$
	HNO_2		HNO_2
	H_2O_2		H_2O_2

GRUPO III.

HNO_3 (dil.)	HNO_3 (conc.)
$HClO_4$	$HMnO_4$
$HClO_3$ (en frío)	$HClO_2$ (en cal.)

TERCERA DIVISION

Según la manera de comportarse con los reactivos **cloruro de bario y nitrato de plata**.

PRIMER GRUPO

Primer Grupo. Acidos, que precipitan con el cloruro de bario.

Sección 1ª Se disuelven en el ácido clorhídrico diluido, desprendiendo un gas.

Acido carbónico. Precipitado blanco. Se desprende anhídrido carbónico (estable).

Se desprende anhídrido sulfuroso (Reductor).

" sulfuroso

"

"

Precipitado blanco. Se desprende anhídrido sulfuroso y precipita S. (Reductor).

" tiosulfúrico.

Sección 2ª. Se disuelven en el ácido clorhídrico diluido sin modificación aparente, porque el ácido de la sal de bario precipitada queda disuelto.

Acido yódico.	Precipitado blanco. (oxidante)
" fosfórico	" " (estable)
" fosforoso	" " (reductor)
" bórico	" " (estable)
" silícico	" " "
" fluorhídrico	" " "
" oxálico	" " (reductor débil)

En este grupo se encuentran todos los otros ácidos fijos y solubles en el agua, que ya se han podido encontrar en la marcha de los metales: H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , $HSbO_3$, H_2CrO_4 , H_2MnO_4 , etcétera.

Como todos éstos menos el arsenioso, que es reductor débil, se reducen por el ácido sulfhídrico en solución ácida, el metal que los forma pasa fácilmente de anión a catión, por lo cual todos son precipitados como sulfuros en solución ácida o alcalina.

Sección 3ª. No se disuelven en el ácido clorhídrico diluido.

Acido sulfúrico.	Precipitado blanco. (Estable).
" fluorsilícico	" " "
" selénico	como el ácido clorhídrico concentrado, se disuelve.

A veces se pueden encontrar en esta sección el ácido silícico, y otros ácidos, como el tungstico, que o no se disuelven, o se disuelven con dificultad en alguna de sus modificaciones.

Si en vez de cloruro de bario se empleara, para precipitar, el cloruro de calcio, también se podría encontrar aquí ácido fluorhídrico en parte, por ser menos soluble el fluoruro de calcio.

SEGUNDO GRUPO

Segundo Grupo. No precipitan por el cloruro de bario, pero precipitan por el nitrato de plata.

Sección 1a. Precipitados insolubles en el ácido nítrico de mediana concentración.

Acido clorhídrico.	Precipitado blanco.	(Estable diluido, reductor concentrado.)
" bromhídrico	" "	amarillento. (Reductor débil).
" yorhídrico	"	amarillento débil. (Reductor)
" cianhídrico	"	blanco. (Reductor débil).
" ferrocianhídrico	" "	" "
" ferricianhídrico	"	rojizo. (Oxidante).
" cobaltocianhídrico	"	blanco. (Estable).
" sulfocianhídrico	"	" (Reductor débil).
" hipocloroso. Prec. de ClAg	"	(Oxidante).
" hipobromoso " de BrAg	"	amarillento. (Oxidante.)

Sección 2a. Precipitados solubles en el ácido nítrico de mediana concentración.

Acido sulfhídrico	Precipitado negro	(Reductor).
" nitroso	"	blanco algo soluble (Reductor y oxidante).
" hipofosforoso.	"	negro de Ag (Reductor).
" persulfúrico	"	" Ag_2O (Oxidante).

TERCER GRUPO

Tercer grupo. No precipitan ni con el cloruro de bario, ni con el nitrato de plata.

Acido nítrico.	(Estable diluido, oxidante concentrado).
" clórico.	(Estable en frío, oxidante en caliente).
" perclórico	(Estable).

PREPARACION DEL PROBLEMA PARA LA INVESTIGACION SISTEMATICA

Con estos preliminares se puede ya proceder con algún orden en la determinación de los ácidos de una mezcla. Primero propondremos un ensayo de marcha sistemática ge-

neral para los ácidos ordinarios, que luego completaremos con el estudio especial de algunos casos particulares.

Para el análisis sistemático es necesario que todos los ácidos estén formando sales alcalinas solubles; de lo contrario hay que prepararla.

Preparación de la solución alcalina.—Cuando el problema es una sustancia sólida, se disuelve en el agua toda la parte soluble, si la tiene, y se filtra. Una pequeña parte se trata por carbonato sódico; si no precipita, la solución está ya preparada.

Si el carbonato sódico da un precipitado, se calienta y añade más carbonato sódico, hasta que no dé más precipitado. Se filtra y el precipitado de carbonatos se despreicia, o se investigan en él los metales, si no se han determinado antes.

Cuando se tiene una solución neutra o alcalina, se procede del mismo modo.

Si la solución es ácida, se neutraliza primero con carbonato sódico y se filtra. Estas tres soluciones corresponden a la **Solución A.**

Residuo AA.—El residuo insoluble en el agua de la sustancia sólida y el precipitado de la solución ácida se hierven con solución concentrada de carbonato sódico, durante un cuarto de hora o media hora, y después se filtra. De esta manera muchos fosfatos, sulfatos, etc. se transforman en sales alcalinas solubles. Otras sales, sin embargo, quedan sin ser atacadas.

- a) Las sales de plata insolubles, ClAg , BrAg , etc.
- b) Los sulfuros metálicos, SPb , SAg_2 , SHg , etc.
- c) El sulfato de bario, y el de estroncio en parte, si va junto con el de bario.
- d) Algunos silicatos.
- e) El fluoruro de calcio.

Para disgregar estas sales, se tendrán que fundir con carbonato sódico.

Filtrado B.—Se neutraliza una parte con ácido clorhídrico y otra con ácido nítrico, si no se prefiere investigar el ácido clorhídrico en la parte sólida, o en una parte de la

solución evaporada a sequedad, por la reacción del cloruro de cromilo.

La investigación de los ácidos se puede efectuar por separado con las dos soluciones, lo que siempre es mejor; o se pueden juntar y hacer una sola determinación.

El ácido carbónico se ha de investigar en el problema antes de añadir el carbonato de sodio.

Residuo BB.—En diferentes partes del residuo se investigan los ácidos, que pueden quedar insolubles, por los procedimientos de disgregación que ya se han indicado.

Estas soluciones alcalinas pueden contener arsénico, antimonio, estaño, molibdeno, tungsteno, vanadio, cromo, manganeso, etc., los cuales se han debido encontrar ya en la marcha de los metales.

Si hay cromatos, la solución será amarilla; pero los ferrocianuros, ferricianuros y polisulfuros también le comunican la coloración amarilla; pero no se vuelven verdes como los cromatos, al tratarlos por el ácido sulfhídrico. Si hay manganatos, la solución es verde, y si hay permanganatos, rojo violada. La mayoría de estos ácidos no estorba, para encontrar los otros, pero se pueden separar, tratando la solución por el ácido sulfhídrico y por el sulfuro amónico, después de investigar en una parte los ácidos del azufre.

MARCHA GENERAL SISTEMÁTICA, PARA INVESTIGAR LOS PRINCIPALES ÁCIDOS DE UNA MEZCLA

1º Se supone que la solución es neutra, y que sólo contiene metales alcalinos.

2º En la marcha se investigan los ácidos, que existen actualmente, diferentes, a veces, de los que había en la sustancia sólida o solución primitiva: porque, al preparar la solución, algunos ácidos reaccionan entre sí. En caso de duda, se acude a las reacciones especiales características, o a las marchas parciales.

Mientras se evapora a sequedad una parte de la solución al baño maría o al baño de aire suave, con otras partes de líquido se van haciendo los ensayos siguientes.

PRIMERA PARTE DE LA SOLUCION PRIMITIVA

ACIDOS DEL GRUPO PRIMERO

1. Con amoníaco y mixtura magnesiána. Se añade amoníaco y mixtura magnesiána, que contenga bastante cloruro de amonio, y se calienta suavemente. Si hay precipitado, se filtra.

Precipitado A. H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_2SiO_3 , H_2F_2

Filtrado A. Los otros ácidos.

Precipitado A.—Cuando no se ve con claridad, si el precipitado es cristalino, se disuelve en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico diluído en un tubo de ensayo, y se le añade amoníaco con una pipeta, haciéndolo resbalar por las paredes del tubo, para que no se mezclen los dos líquidos, y se deja hasta el día siguiente.

El precipitado A es cristalino.—Puede ser de los ácidos fosfórico y arsénico.

Se filtra, y sobre una pequeña parte de precipitado se echa una gota de nitrato de plata.

a) Si el precipitado es amarillo, se encuentra sólo el **ácido fosfórico**.

aa) Si el precipitado es pardo rojizo, **ácido arsénico**.

Pero puede haber también ácido fosfórico. En este caso, se disuelve la parte principal del precipitado, que no ha sido tratada por nitrato de plata, en ácido clorhídrico, y se hace pasar corriente de ácido sulfhídrico.

b) Precipitado amarillo, **ácido arsénico**.

bb) Después de precipitar totalmente el arsénico, se filtra, y al filtrado se le añade amoníaco, como antes se ha dicho. Si da otra vez precipitado blanco cristalino, que con nitrato de plata se cambia en amarillo, **Acido fosfórico**.

El precipitado A es gelatinoso.—Además de los ácidos fosfórico y arsénico, pueden encontrarse el cilícico y el fluorhídrico.

Cuando hay en el problema ácido ferrocianhídrico, el precipitado suele presentar una tinta azul de ferrocianuro ferroso o ferroso magnésico, impurificado por un poco de azul de Prusia, que se debe al hierro del ferrocianuro descompuesto.

El precipitado gelatinoso se trata por ácido acético de mediana concentración durante media hora, y se filtra.

Filtrado a. Se neutraliza con amoníaco, añadido con una pipeta, y se deja hasta el día siguiente. Un precipitado cristalino puede ser de **Acido fosfórico o ácido arsénico.**

Para separarlos, se procede como en el caso anterior.

Residuo aa. Se trata por ácido clorhídrico concentrado, y se calienta suavemente. Si queda un residuo se filtra.

Residuo b. En él se busca el ácido silícico con la perla de sal de fósforo, después de haberlo calcinado, o con la reacción del fluoruro de silicio, que enturbia una gota de agua. Prueba positiva indica **Acido silícico.**

Cuando por este procedimiento no queda insolubilizada toda la sílice, se puede proceder evaporando a sequedad al baño maría durante dos horas; tratando por el ácido clorhídrico concentrado y frío durante un cuatro de hora, añadiendo agua, y filtrando. La sílice quedará insoluble.

Solución bb. Se le añade cloruro de calcio, y después amoníaco hasta neutralizar. Si da un precipitado, se hace con él la prueba de corrosión del vidrio en el crisol de cera. **Acido fluorhídrico.**

Tanto el ácido cilícico como el fluorhídrico pueden proceder del ácido fluosilícico, descompuesto por las sales amoniacales. En este caso se añade cloruro de potasio a la solución primitiva, antes de tratar por la mixtura magnesiaca. Si da precipitado, que será más abundante, añadiendo alcohol, fíltrese, y en este precipitado se investigan los ácidos fluosilícico y perclórico.

II. Con cloruro de bario.

Filtrado AA. Se calienta hasta ebullición, y luégo unos cinco minutos. La solución ha de quedar un poco alcalina.

1. Si hay nitritos, hipocloritos, hipobromitos, etc., se descompondrán por el amoníaco y las sales amoniacales.

2. Si hay sulfuro amónico, se desprenderá, al hervir. El olor, y el ennegrecimiento de un papel de acetato de plomo indicará su presencia.

También se puede volatilizar el carbonato amónico.

Mientras hierva el **Filtrado AA**, se calienta en un tubo de ensayo cloruro de bario, que luego se le añade poco a poco hasta precipitación completa, y luego se filtra en seguida.

Precipitado B. Los restantes ácidos del grupo primero.

Filtrado BB. Los ácidos de los grupos segundo y tercero.

Precipitado B.—Se van tomando diferentes partes de este precipitado.

Primera parte del Precipitado B.—Si el líquido primitivo o el precipitado es de color amarillo, se investiga el ácido crómico. Se disuelve en ácido clorhídrico, y se trata en caliente por anhídrido sulfuroso o por un sulfito. Si la solución en ácido clorhídrico era amarillo rojiza, y después se vuelve verde, **Acido crómico.**

Segunda parte del Precipitado B.—Se pone un poco de precipitado sobre un papel almidonado, luego una gota de ácido clorhídrico diluido, y finalmente al lado, otra gota de solución diluida de anhídrido sulfuroso. Si el papel se colorea de azul por lo menos en la zona de separación de las dos gotas, **Acido yódico.**

1. Cuando se añade exceso de anhídrido sulfuroso, el yodo, que primero queda libre, pasa a ácido yorhídrico, y el papel almidonado se decolora.

2. El yodato de bario puede pasar disuelto, cuando se filtra en caliente; pero da un precipitado cristalino, al enfriarse. Con este precipitado se efectúa la misma prueba.

Tercera parte del Precipitado B.—Se trata por ácido clorhídrico diluido en aparato destilatorio.

En el orificio del aparato destilatorio se puede poner papel almidonado con una gota de solución de ácido yódico. El anhídrido sulfuroso lo coloreará primero de azul, y luego lo decolorará. El orificio α se puede cerrar con un anillo corredizo de caucho.

Se calienta suavemente, y se recogen los gases en un tubo de ensayo que contiene una mezcla de los hidratos de bario y de sodio en solución bien transparente.

Parte que pasa al tubo de ensayo.

a) Si, al pasar los gases, no ha habido enturbiamiento, ausencia de los **Ácidos carbónico, sulfuroso y tiosulfúrico.**

aa) Si ha habido enturbiamiento, se añade a este tubo, dicromato potásico, exento de carbonato, y ácido clorhídrico diluido. Se calienta y recogen los gases, que se desprenden, en agua de barita.

b) Si hay enturbiamiento, que se disuelve completamente, después de añadir agua de cloro o de bromo y ácido clorhídrico diluido, se debe al **Acido carbónico**.

En el caso en que haya un oxidante, como los ácidos yódico y crómico, el anhídrido carbónico podría proceder del ácido oxálico; pero entonces no podría desprenderse anhídrido sulfuroso, que pasaría a ácido sulfúrico.

bb) Si en el tubo, donde se ha echado el dicromato potásico, queda un precipitado blanco de sulfato de bario, puede haber **Acido sulfuroso o ácido tiosulfúrico**.

Si había suficiente cantidad de sulfito, la solución se vuelve verde: pero es conveniente que quede siempre algo rojiza, para estar seguros de que todo el anhídrido sulfuroso se ha oxidado, y no ha pasado con el anhídrido carbónico.

Parte que queda en el matraz.

a) Si en el tubo de ensayo o en el matraz, donde se ha hecho la primera destilación, no ha quedado ningún residuo insoluble en el ácido clorhídrico, no hay **Acido sulfúrico, ni ácido tiosulfúrico**.

Si antes se ha encontrado anhídrido sulfuroso, se debía al **Acido sulfuroso**.

aa) Si ha quedado un residuo, se filtra.

Residuo a. Se deseca bien, pero sin calcinar, y se calienta en un tubo cerrado.

b) Si en las paredes del tubo se depositan gotas rojizas, que, al solidificarse, se vuelven amarillas, son de azufre, que procede del **Acido tiosulfúrico**.

Prueba positiva es señal segura de que hay tiosulfatos; pero la prueba negativa no es señal segura de su ausencia, cuando se toman pequeñas cantidades de precipitado. De todos modos, en ambos casos, al enfriarse el **filtrado BB**, se encontrarán cristales de tiosulfato de bario.

Dado caso que se encuentre el ácido tiosulfúrico por cualquier procedimiento, se ha de buscar el ácido sulfuroso

en la solución primitiva por la reacción Boedeker. La coloración rosada indica el **Acido sulfuroso**.

bb) El residuo del tubo cerrado, u otra parte del residuo **a**, que se ha tostado al aire libre, para quemar todo el azufre, se reduce sobre el carbón, y se hace con él la reacción del hépar. Prueba positiva indica la presencia del **Acido sulfúrico**.

Más sencilla es todavía la reacción Denigés. Se toma una pequeña parte con el alambre de platino, y reduce en la llama de reducción, y después se introduce el extremo del alambre en una gota de solución de nitroprusiato sódico, colocada en una capsulita. Una coloración violada indica el **Acido sulfúrico**.

Filtrado aa. Se trata por ácido sulfúrico en caliente, y filtra el sulfato de bario formado. El filtrado se hierve con ácido nítrico para oxidar los ácidos fosforoso y arsenioso, si existen, y después de frío se le añade un poco de mixtura magnésiana con una pipeta y amoníaco, de modo que resbale por las paredes del tubo.

Si después de dejarlo en reposo por algunas horas se encuentra un precipitado blanco cristalino, puede proceder de los ácidos pirofosfórico, metafosfórico, fosforoso o arsenioso.

Se filtra, y humedece un poco de precipitado con nitrato de plata.

a) Si se vuelve amarillo puede haber ácidos pirofosfórico, metafosfórico o fosforoso.

Se han de determinar en el líquido primitivo por una marcha especial.

aa) Si se vuelve pardo rojizo, se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico diluído, y se trata por corriente de sulfhídrico.

b) Un precipitado amarillo indica **Acido arsénico**.

bb) Se filtra, y el filtrado se neutraliza con amoníaco a la manera antes dicha. Un precipitado blanco cristalino puede proceder de los **Acidos pirofosfórico, metafosfórico o fosforoso**.

Además pueden encontrarse aquí los ácidos molibdicó, túngstico, cítrico y tartárico.

Cuarta parte del Precipitado B.—Se trata por ácido sulfúrico diluído, hierve moderadamente, para destruir los carbonatos y sulfitos, procurando expulsar todo el anhídrido carbónico y el sulfuroso. Después se añade bióxido de manganeso, o permanganato, potásico, exentos de carbonatos, y se hierve en el aparato destilatorio. Si se desprende anhídrido carbónico, que enturbia el agua de barita, hay **Acido oxálico**.

Comprueba. Se puede tratar el **Precipitado B** por ácido acético y unas gotas de ClH diluído, se calienta suavemente y se filtra. Al filtrado se le añade cloruro de calcio, y en caso de que se produzca un precipitado, unas gotas de ClH, hasta que se redisuelva. Añadiendo solución concentrada de acetato amónico o sódico, aparecerá un precipitado de oxalato de calcio, que se puede comprobar como se ha dicho antes, o calentándolo después de seco en el tubo cerrado con ácido sulfúrico concentrado, donde desprenderá anhídrido carbónico y óxido de carbono, que arde con llama azul.

Si mientras se ha dejado enfriar el **Filtrado BB**, se han depositado cristales blancos, éstos suelen ser de tiosulfato bórico y a veces de yodato bórico. Cuando se precipita por cloruro cálcico podría ser el precipitado de ferrocianuro potásico cálcico. En este caso se filtra, y los precipitados se analizan por sus reactivos especiales, después de bien lavados. El tiosulfato, tratado por ClH diluído, precipita azufre y desprende anhídrido sulfuroso. El yodato vuelve azul el papel almidonado con una gota de solución de anhídrido sulfuroso acidulada con ClH. El ferrocianuro acidulado con ClH da precipitado azul con cloruro férrico.

ACIDOS DEL GRUPO SEGUNDO

Filtrado BB.—Se pone en el aparato destilatorio, y se añade ácido sulfúrico diluído hasta precipitación completa del bario, de modo que la solución quede ácida: luégo se calienta hasta hervir un poco, pero no mucho más.

No conviene acidular, ni hervir demasiado, porque se pueden destruir los ácidos nítrico y clórico, sobre todo en presencia de reductores.

Se supone que el ácido nitroso se ha destruído, al her-

vir las sales amoniacales; pero, si algo queda, es conveniente que aquí se destruya por completo.

En el caso de que haya en el problema un tiosulfato, siempre queda aquí algo en solución, que, al hervir desprenderá anhídrido sulfuroso, aunque en pequeña cantidad.

En el orificio del tubo del aparato destilatorio se pueden poner diferentes reactivos, como el papel de acetato de plomo, y en el tubo de ensayo un poco de sosa cáustica.

Si se ennegrece el papel de acetato de plomo hay **Acido sulfhídrico**.

Comprueba. Se moja el alambre de platino con la solución de sosa, e introduce en una gota de nitroprusiato de sodio.

Se coloreará de violado, si hay **Acido sulfhídrico**.

Con una parte de la sosa se prueba si hay CNH. Se le añaden dos o tres gotas de solución diluida de sulfato ferroso, y se hierve: luego se acidula con ClH, y añade cloruro férrico. Si da un precipitado de azul de Prusia, hay **Acido cianhídrico**.

1ª El CNH puede proceder de un cianuro, o, cuando se ha obtenido después de calentar, de un ferro o ferricianuro. Si después se encuentran en el problema estos ácidos, el CNH se ha de buscar en el líquido primitivo, destilando con anhídrido carbónico y bicarbonato sódico, como diremos después.

2ª En lo restante de la sosa, donde se han recogido los gases de la destilación, se puede comprobar la presencia del anhídrido sulfuroso por la reacción Boedecjer, si hay suficiente cantidad, o por la conversión en sulfato de bario con agua de barita y agua de cloro.

Cuando se desea saber si han pasado vapores nitrosos, que quedarán retenidos en la sosa, transformados en nitritos y nitratos, se mira con la reacción del sulfato ferroso. También se puede echar en la sosa un granito de zinc, y hervir, para transformar los nitritos y nitratos en amoníaco, mientras se pone en la boca del tubo un papel de tornasol rojo o de nitrato mercurioso.

Se filtra el líquido del matraz, para separarlo del sulfato de bario. Al líquido filtrado se le añade sosa hasta

reacción alcalina, y después ácido sulfúrico hasta reacción ácida débil.

Residuo C.—Se deseca y prueba, calentando en el tubo cerrado, si se destilan gotitas de azufre rojizas en caliente y amarillas en frío. Este azufre puede proceder de tiosulfatos, de polisulfuros o de ambos, si en el problema se ha encontrado el ácido sulfhídrico además del ácido tiosulfúrico. En este caso se separan en la solución primitiva, precipitando los sulfuros con una sal de zinc o de cadmio.

FILTRADO CC.

III. Con cloruro de plata. Mezclando nitrato de plata y ClH , se obtiene un precipitado de cloruro de plata, que, después de bien lavado de modo que no contenga ácido nítrico, se añade al **filtrado CC**. Se hierve por lo menos durante un cuarto de hora, para convertir los bromuros y yoduros en bromuro y yoduro de plata: también los sulfocianuros se transforman en parte en sulfocianuro de plata. Después se filtra.

Si el precipitado, que se obtiene después de hervir con cloruro de plata fuese negro, sería señal de que no había expulsado todo el ácido sulfhídrico de la solución, o de que había quedado algo de anhídrido sulfuroso procedente de un sulfito o tiosulfato. Rara vez se deberá al ácido hipofosforoso, que deja plata reducida.

Precipitado D.—Se van tomando diferentes partes.

Primera parte del Precipitado D.—Se pone en un tubo de ensayo, se le añade ácido clorhídrico concentrado, se calienta un poco, y se deja en reposo: después se le añade con una pipeta, de modo que sobrenade, medio centímetro cúbico de solución de cloruro férrico. Una coloración roja en la zona de contacto indica la presencia del **Acido sulfocianhídrico**.

La mayor parte del sulfocianuro va con el líquido **filtrado DD**, donde se puede hacer la prueba con cloruro férrico.

ACIDOS DEL GRUPO TERCERO

Segunda parte del Filtrado DD.—Si no se ha encontrado ninguno de los ácidos anteriores, se procede con ella directamente; pero de lo contrario estos ácidos se han de separar.

El ferrocianuro se precipita con sulfato de zinc: el ferrocianuro, añadiendo además solución de anhídrido sulfuroso, para reducirlo, y el sulfocianuro, también con anhídrido sulfuroso y sulfato de cobre, procurando no añadir exceso de ninguno de los dos reactivos, pues con el anhídrido sulfuroso hay peligro de reducir el ácido nítrico, y sobre todo el ácido clórico. Después se filtra, y se procede a la investigación con el líquido filtrado.

Investigación del ácido nítrico.—Se pone en el fondo del tubo de ensayo ácido sulfúrico concentrado, después con una pipeta, haciéndolo resbalar por las paredes del tubo se añade un centímetro cúbico del **Filtrado DD**, y finalmente con las mismas precauciones otros cm.^3 de solución algo concentrada de sulfato ferroso.

Si aparece una coloración oscura, agitando un poco el tubo, hay **Acido nítrico**.

SEGUNDA PARTE DEL LIQUIDO PRIMITIVO

En esta parte del líquido se han de buscar aún los ácidos **hidrofluosilícico, bórico, nitroso, clorhídrico, clórico y perclórico**.

El conocimiento de los ácidos encontrados en la marcha anterior puede simplificar mucho el problema de determinar la ausencia o la presencia de estos ácidos. Generalmente se podrán encontrar por reacciones especiales en otras tantas partes del líquido primitivo, o en el residuo de la parte evaporada a sequedad; pero siempre es mejor separarlos antes por precipitación con nitrato potásico y nitrato cálcico, cuando se quiere investigar el ClH en el filtrado, y si no con cloruro potásico y cloruro cálcico. No habiendo sales amoniacales, precipitarán mejor el H_2F_2 y el ácido bórico, aunque la precipitación de éste nunca es segura. Además, el calcio no estorbará como el bario para el reconocimiento del ácido bórico por la coloración de la llama.

I. **Precipitación con nitrato o cloruro potásico.**

a) Precipitan los ácidos hidrofluosilícico y perclórico, y tal vez el tartárico.

La precipitación con la sal de potasio sólo se efectúa cuando se sospecha con fundamento la presencia de estos ácidos.

aa) Quedan en solución todos los demás.

Investigación del ácido fluosilícico.—Se pone un poco de precipitado en un crisol de plomo o de platino, y se calienta suavemente con ácido sulfúrico concentrado.

Si se desprenden vapores que enturbian una gota de agua, hay **Acido fluosilícico**.

Investigación del ácido perclórico.—Se pone en una cápsula una parte del precipitado, y se calienta con un poco de agua; después se filtra en caliente. Al enfriarse se depositará un precipitado blanco cristalino, que después de calcinado fuertemente, se disolverá en el agua, por convertirse en cloruro.

Si se obtiene en la solución un precipitado blanco de $ClAg$ con nitrato de plata y con ácido nítrico, hay **Acido perclórico**.

II. Precipitado con nitrato o cloruro cálcico. Al líquido anterior filtrado se le añade uno de estos reactivos.

a) Precipitan los ácidos fluorhídrico, silícico y bórico junto con carbónico, oxálico, sulfúrico (sólo en parte), fosfórico y arsénico.

En este precipitado se pueden comprobar de nuevo varios de los ácidos encontrados en la marcha anterior, y de una manera especial el oxálico; por ser el oxalato cálcico insoluble en el ácido acético.

aa) Quedan en solución los demás del segundo y tercer grupo, y además los ácidos sulfúrico, crómico, sulfuroso y tiosulfúrico. En el líquido filtrado se podrán separar con cloruro de bario; y el sulfuroso y sulfúrico del tiosulfúrico con cloruro de estroncio.

Investigación del ácido bórico.—El ácido bórico se ha de buscar tanto en el líquido primitivo, como en el residuo de evaporar esta sequedad, como en el precipitado con sal de calcio, pues como las aguas del lavado arrastran ácido bórico por hidrólisis, y como es soluble en exceso de reactivo y en otras sales, principalmente en el cloruro amónico, nunca hay seguridad de que ha precipitado.

1er. METODO. **Con el papel de cúrcuma.** Se acidula una parte con ácido clorhídrico diluido. (El HCl concentrado colorea él solo de rojo el papel de cúrcuma). Después se intro-

duce una tira de papel de cúrcuma, y se deseca a un calor suave.

Si el papel se colorea de rojo hay **Acido bórico**.

Como otros ácidos (crómico, clórico, yodhídrico, yódico, etc.) impiden esta reacción, se han de eliminar antes.

2º METODO. **Por la coloración de la llama.** El residuo de evaporar a sequedad se trata por ácido sulfúrico concentrado, se calienta suavemente, se deja enfriar, y se decanta el ácido sulfúrico. Luégo se le añade alcohol y se enciende bajando el mechero poco a poco. Si arde con llama **verde**, hay **Acido bórico**.

Generalmente basta tocar la parte insoluble en el ácido sulfúrico con el alambre de platino, y acercarla a la llama, para que la coloree de **verde**.

Investigación del ácido nitroso.—Se efectúa la reacción en el líquido primitivo o después de haberle quitado los ácidos yodhídrico, ferro, y ferricianhídrico y demás que estorban, de la misma manera que hemos indicado para la investigación del ácido nítrico; pero en lugar del ácido sulfúrico concentrado, se pone ácido acético saturado de cloruro de sodio, para que la densidad aumente, y sobrenaden los otros líquidos.

Sólo se obtendrá la coloración negra con sulfato ferroso, cuando haya **Acido nitroso**.

Cuando se trate de analizar sólo trazas de ácido nitroso, como en las aguas contaminadas, se acudirá a los reactivos sensibles indicados en las reacciones de dicho ácido.

INVESTIGACION DE LOS ACIDOS CLORHIDRICO Y CLORICO

1er. METODO. Con la parte evaporada a sequedad se hace la reacción del **cloruro de cromilo**, calentando con ácido sulfúrico concentrado en un tubo de ensayo, y recogiendo el cloruro de cromilo en otro tubo con agua. Este líquido se evapora casi hasta sequedad y con el residuo se hace una perla de bórax.

a) Si la perla es **verde de cromo**, que indica que ha pasado ácido crómico, hay **Acido clorhídrico**.

aa) Si al calentar había explosiones, hay **Acido clórico**.

clorhídrico, en lugar de cloruro de cromilo. Evaporando este líquido a sequedad, después de haber neutralizado con sosa, se podrá repetir el ensayo.

2º METODO. Según los ácidos del grupo segundo que antes se hayan encontrado, se puede proceder de manera que primero se separen los cianuros, ferrocianuros, ferricianuros y sulfocianuros, como ya se ha indicado. A unas gotas del filtrado acidulado con sulfúrico, se le añade nitrato de plata hasta precipitación total.

Precipitado A.—Se trata por amoníaco, se filtra y neutraliza con ácido nítrico. Si no da precipitado blanco, no hay HCl; pero si se obtiene dicho precipitado se convierte en NaCl, calentando con sulfuro de sodio (Mezcla de NaOH y H_2S), y evapora a sequedad después de filtrar, se efectúa con el residuo la reacción del cloruro de cromilo o cualquiera otra. Prueba positiva indica **Acido clorhídrico**.

Filtrado AA.—Se introduce un alambre de hierro doblado en espiral con un gancho, para colocarlo de modo que no llegue al fondo, en el tubo de ensayo donde se ha puesto la solución. El ácido clórico se reduce a HCl, que da precipitado blanco de cloruro de plata con el nitrato de plata sobrante; éste se deposita en el fondo. **Acido clórico**.

El alambre de hierro queda cubierto de plata negra reducida, que a veces también cae en parte al fondo. En este caso el precipitado se trata por ácido nítrico, que disolverá la plata, pero no el cloruro de plata.

También puede efectuarse la reducción del ácido clórico por medio del anhídrido sulfuroso en caliente.

Cuando hay completa seguridad de que todo el ácido clórico se ha reducido y precipitado como cloruro de plata, se puede investigar aún en este líquido el ácido perclórico.

Se neutraliza con hidrato sódico, filtra, evapora a sequedad y calcina, para transformar el perclorato en cloruro. Después se disuelve el residuo en el agua y ácido nítrico diluido. A esta solución clara, se le añade nitrato de plata. Un precipitado blanco, indica el **Acido perclórico**.

Antonio Durán A.