

Marcha analítica o sistemática para la determinación de cationes y aniones

Antonio Durán A.

METODO GENERAL PARA EL ANALISIS DE LAS SUSTANCIAS. PRUEBAS PRELIMINARES

1º **Pruebas organolépticas.** Consiste en observar el aspecto (sólido, líquido, cristalino, amorfo), el color (uniforme o heterogéneo), el olor (caracterizando si lo tiene por comparación con el de algunas sustancias ya conocidas), el sabor, etc., de la sustancia que se va a analizar, tratando de analizar con cuidado y exactitud todas las observaciones hechas. Puede añadirse además la reacción con papel tornasol. Con estas pruebas podrá el químico darse una buena idea de la clase de sustancia que tiene (sal, ácido, base, metal, etc.).

2º **Calentamiento de la sustancia en tubo cerrado.** Se coloca una pequeña cantidad de la sustancia (sola) en un tubo cerrado. Se calienta el tubo en la llama de la lámpara y se observa lo que pasa. Pueden ocurrir los siguientes fenómenos:

- a). Expulsión de agua.
 - b). Fusión del cuerpo.
 - c). Formación de un sublimado
- | | |
|---|---|
| } | blanco, puede indicar
NH ₄ , As, Hg |
| } | gris, puede indicar
Hg, I, As |
| } | amarillo, puede indicar S. |

d). Carbonización o *empireuma*=sustancias orgánicas.

e). Cambio del residuo

{ amarillo, al enfriar
blanco= ZnO
negro=nitratos de Cu,
Ni, Co
rojizo= Fe_2O_3

(O_2 =peróxidos, nitratos, cloratos.

(CO_2 =carbonatos, sus-

f). Desarrollo de vapores

{ tancias orgánicas
 NO_2 =nitratos, nitritos
Cl=percloruros
I=yoduros.

3º **Calentamiento en tubo cerrado con Na_2CO_3 .** Se mezcla un poco de la sustancia con Na_2CO_3 y como en la prueba anterior, se calienta (esto se hace si la prueba anterior dio sublimado).

a). Si hay olor a NH_3 es porque hay sales de NH_4 .

b). Si hay formación de sublimado gris puede haber Hg.

c). Si hay formación de sublimado negro puede haber As.

4º **Coloración de la llama.** Una pequeña cantidad de la sustancia (bien triturada y mezclada cuando sea necesario) se humedece con muy poca agua, para que se adhiera mejor al alambre de platino, y se estudia en el soplete la coloración de la llama.

Se conoce..... Na y Ca, Li y Sr Ba y K porque coloran la llama amarillo, rojo verde violeta

5º **Tratamiento de las sustancias con H_2SO_4 diluido.** Se trata la sustancia en pequeña cantidad con H_2SO_4 diluido en un tubo de ensayo, primero sin calentar y luego calentando gradualmente hasta la ebullición, observando cuidadosamente la naturaleza de los gases libertados.

Se pueden formar gases incoloros y colorados:

Incoloros:

Co ₂ que enturbia el agua de barita:	indica carbonatos
SO ₂ que huele fuertemente a S quemado y ennegrece un papel mojado en HgNO ₃	" sulfitos e hiposulfitos
HCN que huele a almendras amargas	" cianuros
H ₂ S, que se reconoce por su olor y ennegrece un papel mojado en Pb (CH ₃ COO ₂)	" sulfuros
H ₂ C ₂ que se conoce por combustible y por su llama	" carburos
O ₂ que es muy comburente	" peróxidos de Ba, Na y K.

Colorados:

NO ₂ que se conoce por su olor sofocante color (rojo), su sabor dulce y porque precipita I ₂ de KI	" nitritos
Br, se conoce por el olor y color	" bromuros y peróxidos
I " " " " " " "	" yoduros y peróxidos

6º Tratamiento de la sustancia con H₂SO₄ concentrado.

Se trata una pequeña cantidad de la sustancia con H₂SO₄ concentrado, primero en frío y luego calentando gradualmente hasta la ebullición en tubo de ensayo, observando la naturaleza de los gases libertados. Puede haber:

HCl, olor, produce precipitado con AgNO₃ y vapores densos con NH₃. Indica cloruros.

HBr, olor, produce precipitado amarillo con AgNO₃ y vapores densos con NH₃. Indica bromuros.

HI + I, olor, produce precipitado amarillo con AgNO₃ y vapores densos con NH₃. Indica yoduros.

SO₂, olor, indica sulfitos, hiposulfitos, pero pueden provenir de la reducción del H₂SO₄.

CO₂, indica carbonatos, oxalatos y formiatos.

CO (da llama azul) indica oxalatos, formiatos y cianuros complejos.

Cl, olor, color azul de I_2 precipitado en almidón más KI, indica cloruros y peróxidos.

ClO_2 , Cl_2O , olor, color, explosión al calentar, indica cloratos.

HNO_3 , vapores blancos, con Cu dan vapores rojos. Indica nitratos.

Carbonización— SO_2 —indica sustancias orgánicas.

METODO QUE HAY QUE SEGUIR PARA EL ANALISIS DE UNA SUSTANCIA

Todo análisis comprende tres partes distintas y bien definidas.

1º Pruebas preliminares.

2º Determinación de los cationes.

3º Determinación de los aniones.

1º **Pruebas preliminares.** Para esto hágase con cuidado lo que dejamos anotado atrás, cuidando de anotar ordenadamente todas las observaciones.

2º **Determinación de los cationes.** Obtenida la solución se procede a buscar los cationes. Para esto se aplican sistemáticamente los reactivos de los 8 grupos tal como se indicará adelante.

3º **Determinación de los aniones.** Esta se hace de acuerdo con las indicaciones que se verán adelante.

NOTAS.—Terminadas las pruebas preliminares se procede a disolver la sustancia para lo cual se ensayan los solventes en el orden indicado en el cuadro que se acompaña.

Si en las pruebas preliminares se encuentran sustancias orgánicas, es preciso calcinarlas por completo, para eliminarlas.

CUADRO DE SOLVENTES EMPLEADOS EN LA PREPARACION DE LA SUSTANCIA

1º	H ₂ O	fría
2º	H ₂ O	caliente
3º	HNO ₃	diluido y frío
4º	HNO ₃	diluido y caliente
5º	HNO ₃	concentrado y frío
6º	HNO ₃	concentrado y caliente
7º	HCl	diluido en frío
8º	HCl	diluido y caliente
9º	HCl	concentrado y frío
10º	HCl	concentrado y caliente
11º	HCl + HNO ₃	frío
12º	HCl + HNO ₃	caliente
13º	H ₂ SO ₄	diluido frío
14º	H ₂ SO ₄	diluido y caliente
15º	H ₂ SO ₄	concentrado y frío
16º	H ₂ SO ₄	concentrado y caliente
17º	KOH	concentrado
18º	fusión	3 partes de Na ₂ CO ₃ y una parte de bórax o nitro y fundido hasta obtener un líquido.

MARCHA ANALITICA DE CATIONES SEPARACION DE LOS METALES DEL PRIMER GRUPO

El reactivo que obra como precipitante común es el HCl diluido, en frío, porque en caliente disuelve los cloruros.

Los metales precipitados son:

Pb	que precipita en forma de	PbCl ₂
Ag	" " " " "	AgCl
Hg	" " " " "	HgCl

La solución que puede contener estos metales se trata con exceso de HCl diluido en frío. Si hay precipitado se filtra y se lava con poca agua el residuo que queda en el filtro. El filtrado pasa al 2º grupo.

El residuo sobre el filtro se trata con H_2O caliente hirviendo y se filtra:

FILTRADO:—Se busca el Pb con los reactivos siguientes:
 H_2SO_4 que da un precipitado blanco de $PbSO_4$
 K_2CrO_4 que da un precipitado amarillo de $PbCrO_4$
 H_2S que da un precipitado negro de PbS
 KI que da un precipitado amarillo de PbI_2

RESIDUO: — Se trata agitando con NH_4OH y se filtra

FILTRADO:—Se acidula con HNO_3 hasta que un precipitado blanco indica Ag.

RESIDUO:—Negro sobre el filtro indica la presencia de Hg
 $2HgCl + 2NH_3 = NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl$
Cloruro-mercuramónico. El color negro es debido al Hg libre.

SEPARACION DE LOS METALES DEL SEGUNDO GRUPO

La solución o filtrado que viene del primer grupo tiene un ligero exceso de ácido clorhídrico. Si no lo tiene se le agrega. Se coloca la solución en un erlenmeyer y se le pasa una corriente rápida de H_2S con un tubo de agujero estrecho. El ácido sulfhídrico se hace pasar primero en frío y en solución bastante ácida. Así precipitarán primero los sulfuros menos solubles y no arrastrarán, combinándose molecularmente con ellos, metales del grupo del sulfuro amónico. Los sulfuros de arsénico y de cobre, principalmente, suelen arrastrar en solución FeS , ZnS etc. Después de la primera corriente de H_2S se calienta, se diluye en igual volumen de agua y se satura de nuevo con H_2S . Caliéntese

de nuevo, fíltrese un poco en un tubo de ensayo y hágase la prueba de si la precipitación ha sido total, pasando un poco de ácido sulfhídrico.

Una vez que todo está precipitado se filtra en caliente, decantando primero el líquido sobre el filtro, lavando después el precipitado en el mismo matraz y agregando el contenido al filtro. Lávese el filtro por unas 3 ó 4 veces. El filtrado pasa al tercer grupo y sobre el filtro quedan los sulfuros de los metales del segundo grupo, a saber:

As_2S_5 , Sb_2S_5 y SnS_2 que pertenecen al 2º grupo, subgrupo B. HgS , CuS , Bi_2S_3 , PbS y CdS que pertenecen al 2º grupo, subgrupo A.

NOTA:—A veces puede suceder:

1)—Que al caer el agua del lavado sobre el líquido filtrado, que estaba claro, se produzca en la parte diluída un precipitado amarillo. Generalmente suele ser de sulfuro de cadmio, que no ha precipitado antes, por estar la solución demasiado ácida.

2)—Otras veces a pesar de añadir el agua de lavado, no hay precipitado inmediato, pero al cabo de algunas horas, suele formarse en el fondo un precipitado amarillo, éste suele ser de trisulfuro de arsénico, que no se ha formado antes, porque el arsénico estaba como ácido arsénico y la reducción a arsenioso es lenta. Con el tiempo el H_2S , de que estaba saturada la solución, lo ha ido reduciendo y precipitando.

TRATAMIENTO DEL RESIDUO SOBRE EL FILTRO

Se coge el filtro con el precipitado de sulfuros, se despliega y se coloca sobre una cápsula de porcelana. Se añade sulfuro de amonio, que contenga algo de polisulfuro y se calienta suavemente sin hervir, durante un cuarto de hora, agitando de cuando en cuando. Con esto se disuelven los sulfuros de la división B (As_2S_5 , Sb_2S_5 y SnS_2) quedando

sin disolver los de la división A. Se decanta sobre un filtro, procurando dejar los sulfuros insolubles en la cápsula; se tratan los insolubles con un poco más de sulfuro y luego se filtran totalmente. Se lava el filtro con agua que contenga un poco de sulfuro y luego se filtran totalmente. El filtrado contiene los sulfuros de la división B. El residuo está formado por los sulfuros de la división A.

NOTA.—Si el filtrado pasa turbio, se vuelve a pasar por el filtro, hasta que filtre claro; pero si una vez ha pasado claro y luego se enturbia, se sigue filtrando; pues suele ser algo de azufre, que precipita, porque el anhídrido carbónico del aire se combina con los polisulfuros.

RESIDUO (Div. A)

Este residuo se trata con HNO_3 diluido 1 a 2 en caliente con lo cual se disuelven los sulfuros de Pb, Cu, Bi y Cd y queda sin disolver el Hg. Se filtra y se lava.

Residuo	Filtrado
<p>El residuo generalmente negro se seca y se divide en 2 partes.</p>	<p>El filtrado se evapora casi a seco, se agregan un cm_3 de H_2SO_4 diluido. Se concentra luego hasta humos blancos de H_2SO_4 y se diluye en poca agua. Un residuo blanco indica la presencia del plomo como PbSO_4. Se filtra este precipitado. En el filtrado deben quedar el Bi, Cu y Cd. Este filtrado se satura con NH_4OH. Si hay un residuo se filtra.</p>
<p>a). Mézclase con Na_2CO_3 seco y caliéntese en tubo cerrado. La formación de un sublimado gris indica la presencia del</p>	
<p>Hg</p>	
<p>b). Se trata con agua regia, se evapora a seco, se disuelve en agua y se trata así: 1º Con KI da un precipitado rojo de HgI_2.</p>	
<p>2º Con $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ da un precipitado blanco.</p>	
<p>Estas dos reacciones muestran la presencia del mercurio.</p>	

Residuo	Filtrado
<p>El residuo se disuelve en pocas gotas de HCl concentrado y se diluye luego con mucha agua.</p> <p>Un precipitado blanco de BiOCl indica la presencia del</p>	<p>El filtrado se divide en 2 partes:</p> <p>α.) Se acidula con ácido acético y se agrega solución de $K_4Fe(CN)_6$. Un precipitado rojizo indica la presencia del</p>
Bi	Cu
	<p>b. Se satura con KCN hasta decoloración y se agrega luego H_2S. Un precipitado amarillo muestra el</p>
	Cd

FILTRADO (Div. B)

Este filtrado que contiene los metales As, Sb y Sn en forma de $As(NH_4)_3S_4$, $Sb(NH_4)_3S_4$ y $Sn(NH_4)_2S_2$, se diluye en agua (3 veces su volumen), luego se acidula con HCl diluido, con lo cual se precipitan de nuevo los tres sulfuros y algo de azufre. Estos sulfuros se filtran y se lavan.

De este precipitado se pueden separar los metales por dos métodos diferentes.

PRIMER METODO

Se calienta el precipitado con HCl concentrado hasta que cese el desprendimiento del H_2S . Así entran en solución el Sb y el Sn quedando sin disolver el As. Se filtra y se lava.

Residuo

El residuo que contiene As y S se divide en dos partes:

α.) Se calienta en un tubo cerrado, de modo que el azufre se queme totalmente y el As_2O_3 quede sublimado en el tubo. El As_2O_3 se disuelve en HCl concentrado y se le pasa una corriente de H_2S . Un precipitado amarillo muestra el

As

b). Se transforma en H_3AsO_4 con HNO_3 concentrado o con H_2O_2 en solución amoniacal, y luego se agrega mezcla magnésiana ($MgCl_2 + NH_4Cl$) y al dar un precipitado blanco, muestra la presencia del

As

Filtrado

El filtrado contiene el Sb y Sn como $SbCl_3$ y $SnCl_4$. Para la separación de estos dos metales hay dos métodos:

Primero

Se introduce en el líquido un alambre de Fe y se deja durante un cuarto de hora, se decanta y filtra.

Residuo	Filtrado
<p>El residuo es negro de Sb. Se disuelve en ácido tartárico y HNO_3, luego se trata con H_2S. Un precipitado anaranjado nos muestra el</p> <p style="text-align: center;">Sb</p>	<p>La solución o filtrado es de $SnCl_2$ que al tratarla con $HgCl_2$ da un precipitado blanco si hay</p> <p style="text-align: center;">Sn</p>

Segundo

El filtrado se pone en contacto con una lámina de platino y un pedazo de zinc. Si aparece sobre la lámina una mancha negra insoluble de HCl es porque hay **Sb**.

Después de comprobado el antimonio se continúa el ataque con Zn para precipitar Sn metálico. El precipitado se filtra en presencia del zinc. El residuo se disuelve en ácido clorhídrico concentrado y se agrega luego unas gotas de agua. A esta solución se agrega $HgCl_2$ y dará un precipitado blanco si hay **Sn**.

SEGUNDO METODO

El filtrado que viene de la división A contiene los sulfuros de As, Sb y Sn disueltos en polisulfuros de amonio, se diluye en agua (3 veces su volumen), luego se acidula con ácido clorhídrico, con lo cual precipitan de nuevo los sulfuros. Se filtra y se lava. El filtrado que no contiene ningún metal se bota. El residuo se calienta con solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y se filtra.

Residuo	Filtrado
<p>El residuo formado por los sulfuros de Sb y Sn, se disuelve en HCl concentrado y se trata como se describió en el primer método.</p>	<p>El filtrado contiene el As disuelto en el carbonato. Se acidula con ácido clorhídrico diluido y se precipita el sulfuro amarillo de arsénico. Si no hay precipitado momentáneo, se agrega un poco de H_2S para estar más seguro. Un precipitado amarillo mostrará la presencia del</p> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">As</p>

NOTA:—Si se quiere hacer una separación más cuantitativa del residuo que contiene el Sb y el Sn, basta disolverlo en agua regia, diluir y agregar exceso de ácido oxálico. Este ácido impide la nueva precipitación del sulfuro de estaño, al agregar una corriente de H_2S . Si se quiere se pueden identificar el As y Sb por medio de la prueba de Marsh como se vio en la química general. Esta prueba no es suficientemente característica.

SEPARACION DE LOS METALES DEL TERCER GRUPO

El tercer grupo de la marcha analítica comprende los metales Al, Fe y Cr, el cuarto grupo comprende los metales Ni, Zn, Co y Mn. Cada uno de estos grupos tiene su reactivo determinado, así para el tercero se usa una mezcla de $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ y para el cuarto se emplea una

solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ o también una mezcla de $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$. Estos dos grupos se pueden precipitar aisladamente o en conjunto; en el primer caso se precipitará cada grupo con su reactivo y en el segundo caso se precipitarán los siete metales como sulfuros, con el sulfuro de amonio. En esta marcha describiremos ambos métodos.

Antes de empezar la separación de dichos metales hay que estudiar la presencia de algunos ácidos que estorban dicha precipitación.

Pueden suceder tres casos:

1).—Que el filtrado que viene del segundo grupo no contenga ni sustancias orgánicas, ni ácidos fijos, que en solución neutra o alcalina den sales insolubles de Ba, Ca, Sr y Mg.

2).—Que no contenga sustancias orgánicas; pero sí ácidos fijos que en solución neutra o alcalina den sales insolubles de Ba, Sr, Ca y Mg. Estos ácidos son fosfórico, oxálico, silícico, fluorhídrico y bórico. Los más comunes y que más influyen en la precipitación de dichos metales son el fosfórico y el oxálico. De tal manera que hay necesidad de eliminarlos antes de la precipitación del tercer grupo.

3).—Que sólo contenga sustancias orgánicas. En este caso y cuando se ha reconocido el ácido oxálico se ha de evaporar el filtrado hasta sequedad y calcinar para destruir la sustancia orgánica. Después se humedece todo el residuo con ácido clorhídrico concentrado, se deja en contacto un cuarto de hora, se añade agua y se hierve. Luégo se filtra el residuo carbonoso, (o de sílice que ha podido insolubilizarse). El líquido filtrado se encontrará en el 1º o 2º caso.

También se puede destruir la materia orgánica, hirviendo primero con H_2SO_4 concentrado hasta que desaparezca el color negro. Es bueno ayudar a la oxidación de la sustancia orgánica con HNO_3 o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. En este caso precipitarán los sulfatos de bario, calcio y estroncio (en parte), junto con el SiO_2 .

Investigación de los ácidos

Acido silícico. Se evapora una parte de la solución clorhídrica, hasta sequedad al baño maría; desde este punto se

deja todavía el baño maría durante unas 2 horas. Luego se humedece el residuo con HCl concentrado y se deja durante un cuarto de hora, se añade agua caliente y se filtra. Un residuo blanco gelatinoso e insoluble nos muestra el SiO_2 . Esta separación ha de hacerse siempre que se funde una tierra para hacerle la marcha analítica.

Acido oxálico. $(\text{COOH})_2$. Otra parte de la solución que viene del 2º grupo, se le expelle el H_2S y se neutraliza con Na_2CO_3 , se filtra el precipitado formado, y se hierve durante diez minutos con solución concentrada del mismo carbonato, para formar oxalatos alcalinos solubles y carbonatos alcalino térreos insolubles y se filtra. Se acidula esta solución con ácido acético y después se agregan unas gotas de CaCl_2 . Un precipitado blanco de oxalato de calcio muestra la presencia de **ácido oxálico**.

Acido fosfórico. Otra parte de la solución que viene del 2º grupo se evapora hasta sequedad y si hay oxalatos, se destruyen calcinando hasta el rojo. Se disuelve el residuo en HNO_3 y se le añade solución nítrica de molibdato de amonio; si da un precipitado amarillo después de calentar, se debe a la presencia del **ácido fosfórico**.

Acido bórico. Se moja una tira de papel de cúrcuma, en el filtrado que viene del 2º grupo después de expeler el ácido sulfhídrico, y se seca en la llama de un mechero, si hay una coloración roja es porque está presente el **ácido bórico**.

Separación de los ácidos

Acido silícico. (SiO_2) . Se separa del mismo modo que se ha investigado, es decir, evaporando a sequedad al baño maría, durante dos horas; disolviendo en HCl y agua y filtrando el SiO_2 insoluble.

Acido oxálico. Por calcinación del residuo evaporando a sequedad, después de haber quitado el ácido silícico, si lo hay. De modo que en este caso habrá que evaporar a sequedad dos veces; una para quitar el ácido silícico y otra para quemar el ácido oxálico. Si no se hiciese así, el ácido silícico podría formar silicatos con las bases, al calcinar, que luego serían atacados por el ácido clorhídrico concentrado, disolviéndose de nuevo el ácido silícico.

Acido bórico. Basta añadir cloruro amónico en exceso, por ser solubles en él los boratos, que pasarán a través del filtro, hasta el 5º grupo, separándose definitivamente al evaporar y expeler las sales de amonio, antes del 7º grupo.

Acido fosfórico. Este es el ácido que comúnmente se encuentra en el problema. Hay dos procedimientos que pueden emplearse para su separación: el del estaño y el del cloruro férrico. De estos métodos daré el primero que es más eficiente a la vez que más rápido.

SEPARACION DEL ACIDO FOSFORICO POR MEDIO DEL ESTAÑO

Se añaden a la solución que viene del 2º grupo unos 10cms.³ de HNO₃ concentrado y se evapora a sequedad. Esta operación se repite dos veces para expulsar todo el ácido clorhídrico. Luégo se le añaden otros 10 cm.³ de HNO₃ concentrado y un gramo de estaño metálico poco a poco y agitando. Se hierve para expulsar la mayoría del ácido nítrico, se añade agua, se transvasa a una probeta de unos 100cms.³ y se deja una noche en reposo. Se decanta la mayor parte del líquido claro sobre el matraz, pues es muy difícil de filtrar y se hace pasar por dicha solución una corriente de ácido sulfhídrico, para precipitar como sulfuros el As y el Pb y otros metales pesados, que suelen acompañar al Sn. Después se filtran estos sulfuros y en el filtrado se sigue la marcha general.

SEPARACION DE LOS METALES DEL TERCER GRUPO

El filtrado que viene del segundo grupo está saturado de H₂S. Se hierve para expeler el H₂S. Después de un rato se agrega a la solución unos pocos cc. de HNO₃ para oxidar Fe⁺⁺ a Fe⁺⁺⁺. Luégo se agrega solución de NH₄Cl y un pequeño exceso de NH₃. Con esto se precipitan Al(OH)₃, Cr(OH)₃ y Fe(OH)₃ (todo esto debe hacerse mientras hierve la solución). Luégo se filtra y se lava. El filtrado pasa al 4º grupo. El residuo se disuelve en HCl concentrado (poco). Se diluye y se agrega exceso de NaOH, agitando y en frío. Si hay un residuo insoluble se filtra.

EL RESIDUO, que es insoluble en NaOH se disuelve en HCl; la solución obtenida se trata luego con $K_4Fe(CN)_6$. Un precipitado intenso de azul de prusia, indica la presencia de **Fe**.

EL FILTRADO. Se hierve enérgicamente. En solución permanece el aluminio, mientras el cromo precipita como $Cr(OH)_3$. Se filtra.

EL FILTRADO. Se trata con NH_4Cl . Un precipitado blanco gelatinoso de $Al(OH)_3$ indica la presencia del

Al

RESIDUO. Es un precipitado de color gris verdoso $Cr(OH)_3$ que nos muestra el

Cr

OTRO METODO. Con el filtrado se hace lo mismo que en el método anterior y con el residuo se sigue el cuadro siguiente.

RESIDUO. Este se somete a la fundición alcalino-oxidante en cápsula de platino (nitrito de K y carbonato de Na). Luego se diluye en poca agua y se filtra.

FILTRADO. Se trata con ácido acético y $Pb(CH_3COO)_2$. Un precipitado amarillo de $PbCrO_4$ nos muestra el

Cr

RESIDUO: Se disuelve en HCl concentrado y en calor. Se diluye.

- a). $K_4Fe(Cn)_6$ = precipitado azul de Prusia.
- b) KCNS = coloración roja que muestra el

Fe

SEPARACION DE LOS METALES DEL CUARTO GRUPO

El filtrado que viene del tercer grupo contiene NH_3 libre; en este estado se le pasa una corriente de H_2S hasta que no precipite más o bien se precipita con $(NH_4)_2S$. Con

esto se precipitan ZnS, MnS, NiS, CoS. Se filtra y se lava. El filtrado pasa al quinto grupo, en tanto que el residuo se trata con HCl diluído, en frío, agitando. Quedan disueltos ZnS, MnS. Sin disolver quedan NiS y CoS. Se filtra luégo del NiS y del CoS insolubles.

EL FILTRADO. Se hierve para expeler H_2S ; se agrega luégo NaOH en exceso con lo cual se precipita el Mn en forma de $Mn(OH)_2$. Se filtra del $Mn(OH)_2$ insoluble.

EL FILTRADO. Que contiene $Zn(OH)_2$ se acidula con CH_3COOH , se pasa luégo H_2S gaseoso.

Un precipitado blanco de ZnS nos muestra que hay

Zn

EL RESIDUO. Es un precipitado blanco que ennegrece al aire, sobre el filtro y esto muestra que tenemos presente

Mn

EL RESIDUO. Se disuelve, en calor, con agua regia. Se evapora casi a seco, luégo se diluye en poca agua. Esta solución se divide en dos partes.

a). Se diluye y se agrega un cc. de dimetilglioxima.

Un precipitado rojo indica la presencia del

Ni

b). A esta parte se le agregan unas gotas de solución concentrada de sulfocianuro de amonio más alcohol amílico. Si la capa superior adquiere un color azul de $(NH_4)_2Co(CnS)_4$, queda comprobada la presencia del

Co

SEPARACION DEL TERCERO Y CUARTO GRUPOS EN CONJUNTO

Al filtrado que viene del segundo grupo y que está saturado de H_2S se agrega NH_4OH y un poco de NH_4Cl con lo cual se precipitarán los sulfuros de Co, Ni, Zn, Fe, Mn y

los hidratos de Cr y Al. Para estar seguros de una precipitación completa conviene agregar un poco de sulfuro de amonio, en caliente. Se filtra una pequeña cantidad y el filtrado se prueba con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ para estar seguro de que la precipitación ha sido completa. Filtrese el precipitado que contiene los metales del tercer y cuarto grupos y el filtrado pasa al quinto grupo.

El residuo se trata en frío con HCl al 7%, durante un cuarto de hora, con lo cual se disuelven todos los metales menos el **Ni** y el **Co** que permanecen como sulfuros. Se filtra y se lava unas tres o cuatro veces. Quedan sobre el filtro el **Ni** y el **Co**, precipitados como sulfuros de color negro y en la solución quedan Fe, Al, Cr, Zn y Mn en forma de cloruros.

RESIDUO

El residuo que contiene el níquel y el cobalto se disuelve en HCl con un poco de HNO_3 y se concentra. Si la solución es de color verde hay **Ni**. Cuando diluida, rosada, y concentrada, azul, indica **Co**.

Si al mojar una perla de bórax en la solución concentrada da azul, indica **Co** y si da una perla parda indica **Ni**.

A una parte de la solución que contiene **Ni** y **Co** se le agrega KNO_2 , un precipitado amarillo muestra el **Co**. Filtrese y lávese el precipitado. A la solución se agrega un poco de NaOH. Si aparece un precipitado verde claro, es señal de **Ni**. La solución, después de filtrar el cobalto, se trata con dimetilglioxina, en medio débilmente amoniacal y un precipitado rojo carne muestra el

Ni

SOLUCION O FILTRADO

El filtrado que contiene los cloruros de Zn, Al, Cr, Fe y Mn se hierve con un poco de HNO_3 , se le añade NaOH al 30% en cantidad suficiente para que quede fuertemente alcalina, se hierve de nuevo, se diluye con agua y se filtra.

Residuo	Filtrado
<p>El residuo contiene Fe, Cr y Mn como hidratos. Los metales de este residuo se pueden separar por dos métodos.</p> <p>1). Se hierve con exceso de PbO_2 o H_2O_2 en solución de NaOH, y se filtra.</p>	<p>El filtrado contiene el Al y el Zn como aluminatos y zincatos. Se hierve con NH_4Cl más NH_4OH, se filtra y se lava.</p>
<p>RESIDUO. El residuo contiene Fe y Mn. Una parte se disuelve en HCl. Con KSCN da coloración roja, $K_4Fe(Cu)_6$ da precipitado azul, muestra el Fe. Otra parte se hierve con HNO_3, si da una coloración violeta, muestra el Mn.</p>	<p>RESIDUO. Si el residuo es un precipitado blanco y gelatinoso, muestra el Al. Este precipitado calentado sobre carbón con nitrato de cobalto en solución, dará el azul de Thenard, si hay Al presente.</p>
<p>2). En una parte se investiga el Fe como en el primer método. Otra parte se funde con Na_2CO_3 y un poco de KNO_3 o de K_2CO_3 añadido después de que la masa esté fundida. Si toma un color verde es indicio de que hay Mn. Si se disuelve la masa en agua, se añaden unas gotas de alcohol, al filtrar y agregar $BaCl_2$ da un precipitado amarillo es prueba de la presencia del Cr.</p>	<p>FILTRADO. A la solución que contiene Zn se añade $(NH_4)_2S$ y da un precipitado blanco, si está presente el Zn.</p> <p>Este precipitado calentado sobre carbón con solución de cobalto, dará el verde de Rinnmann.</p>

SEPARACION DE LOS METALES DEL QUINTO GRUPO

El filtrado que viene del cuarto grupo contiene NH_3 y $(NH_4)_2S$. Se acidula con HCl, se hierve para expeler H_2S . Si hay turbidez producida por el azufre, se filtra. Queda

entonces la solución lista para el quinto grupo. Preparada la solución se amoniacaliza ligeramente; se calienta hasta la ebullición y se le añade un exceso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ con lo cual se precipita BaCO_3 , SrCO_3 y CaCO_3 . (precipitante: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 4NH_3 , $3\text{NH}_4\text{Cl}$, este último para mantener el Mg, en solución. Se filtra, el filtrado pasa al sexto grupo. El residuo se disuelve en CH_3COOH (1:3) caliente. Se filtra, se diluye y se agrega exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

EL RESIDUO. Que queda sobre el filtro es un precipitado amarillo de BaCrO_4 que comprueba la presencia del

Ba

EL FILTRADO. Se amoniacaliza. Después de esto se añade $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, en calor, con lo cual se precipita Sr y Ca. Se filtra y se bota el filtrado.

EL RESIDUO, se disuelve en CH_3COOH (1:3) en caliente. Se diluye y se agrega H_2SO_4 diluido. Un precipitado blanco de SrSO_4 indica que hay

Sr

Se filtra el SrSO_4 ; se amoniacaliza el filtrado y se le agrega solución de oxalato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Un precipitado blanco de CaC_2O_4 comprueba la presencia del

Ca

TRATAMIENTO DEL SEXTO GRUPO

La solución o filtrado que viene del quinto grupo, se trata una pequeña parte con Na_2HPO_4 y NH_4OH . Obsérvese entonces si se forma inmediatamente o al cabo de algún tiempo un precipitado blanco cristalino de MgNH_4PO_4 . Este precipitado constituye la prueba del Mg.

Luégo que estemos seguros de la presencia del Mg se procede a su eliminación para preparar la solución que ha de servir para el análisis del séptimo grupo.

SEPARACION DEL Mg DE LA SOLUCION

Si evapora la solución a seco, se expelen las sales de

amonio, se disuelve en agua, luego se precipita el Mg con H_2O de barita, se filtra y el residuo se bota. Después de esta operación quedan en solución los metales del séptimo grupo y con Ba el cual se separa así.

Se trata la solución con carbonato de amonio en calor y se precipita Ba como carbonato, se filtra, el filtrado pasa al séptimo grupo.

IDENTIFICACION DE LOS METALES DEL SEPTIMO GRUPO

La solución que viene del sexto grupo, se evapora a seco y el residuo se calienta en crisol de porcelana a unos $500^\circ C.$ para expeler las sales de amonio. Con una parte del residuo se estudia la coloración de la llama; con el resto se hace una solución (en poca H_2O) para confirmar la identificación hecha con la llama o el espectro de cualquiera de los metales (Na, K y Li). Por medio de las reacciones siguientes a las de los cuadros correspondientes.

El **Li**. Se conoce por la coloración de la llama roja carmín.

El **Na**. Se conoce por la coloración de la llama amarilla, o por precipitado de $Na_2H_2Sb_2O_7$ con piroantimoniato de K.

El **K**. Se conoce por la coloración de la llama violeta o por precipitado blanco de $KHC_4O_6H_4$ (tartrato) y precipitado amarillo de $K_2Na_2Co(NO_2)_6$ de cobaltinitrito sódico potásico.

IDENTIFICACION DEL CATION DEL OCTAVO GRUPO

Este grupo está formado por el radical NH_4 . La solución que viene del séptimo grupo no sirve para identificar NH_4 . Es por tanto necesario tomar parte de la solución original y hervir con NaOH. Esto se ha de hacer antes de iniciar la marcha analítica. Se comprueba la presencia o ausencia por medio de las reacciones mencionadas en el cuadro correspondiente al **amonio**.

Recuérdese que el amonio se puede reconocer de cuatro modos:

- Por el olor.
- Vuelve azul el papel rojo de tornasol.
- Con HCl concentrado da humos blancos de NH_4Cl , y
- Con reactivo de Nessler da precipitado amarillo característico cuya reacción es muy sensible.

ANALISIS PARA LOS ACIDOS

El análisis de los ácidos se hace siempre después de haber neutralizado las bases, porque de la presencia de ciertas bases se puede deducir la presencia o ausencia de ciertos ácidos. Por ejemplo: Si en una solución acuosa se ha encontrado Pb o Ba es inútil buscar el radical SO_4 . Además ciertos metales pesados dificultan las reacciones para los ácidos y hay que eliminarlos si están presentes.

ELIMINACION DE LOS METALES PESADOS

Se hierve la solución original con solución de carbonato de sodio, en pequeño exceso y se filtra. Los metales pesados quedan sobre el filtro como carbonatos. Los radicales ácidos que se buscan, se encuentran en el filtrado mezclados con Na. Para encontrarlos en primer lugar, se neutraliza exactamente la solución con HNO_3 o con CH_3COOH . Luego se hacen las reacciones con los tres reactivos: BaCl_2 , AgNO_3 y $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ de acuerdo con los cuadros que van a continuación. Para estas reacciones no estorban el HNO_3 ni el CH_3COOH porque no dan precipitación con estos reactivos.

Los ácidos se dividen en cuatro grupos, según den o no precipitados con los tres reactivos anteriores. El cuarto grupo comprende HNO_3 , CH_3COOH , HClO_3 , HMnO_4 , no tienen reactivo o precipitado común.

PRIMER GRUPO: ACIDOS PRECIPITADOS POR BaCl_2

ACIDOS PRECIPITADOS	OBSERVACIONES			
H_2SO_4	blanco	insoluble en HNO_3		
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	"	soluble en HNO_3 ,	dando SO_2 y pre-	cipitando S
H_2SO_3	"	"	"	"
H_3PO_4	"	"	"	"
H_2CO_3	"	"	"	dando CO_2
H_2CrO_4	amarillo	"	"	"
H_3BO_3	blanco	"	"	"
COOH-COOH	"	"	"	"
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	"	"	"	"

SEGUNDO GRUPO: ACIDOS PRECIPITADOS POR AgNO_3

ACIDOS PRECIPITADOS	OBSERVACIONES
HCl	blanco gaseoso, insoluble en HNO_3 - soluble en NH_3 y KCN
HBr	blanco amarillo insoluble en HNO_3 - soluble en NH_3 y KCN
HI	amarillo insoluble en HNO_3 - poco soluble en NH_3 y KCN
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	} blanco se vuelve negro, pasando por amarillo, anaranjado, rojo.
H_2SO_3	} blanco se vuel- ve gris oscuro al hervir.
H_2S	negro soluble en HNO_3 diluído
H_3PO_4	amarillo soluble en HNO_3
H_2CO_3	blanco soluble en HNO_3
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	rojo soluble en HNO_3 y NH_3
HNO_2	blanco de soluciones concentradas, solu- ble en NH_3 y KCN
H_3BO_3	blanco de soluciones concentradas, solu- ble en NH_3 y KCN
HCN	insoluble en HNO_3
HCNS	blanco insoluble en HNO_3
$\text{H}_4\text{Fe}(\text{NC})_6$	" " " "
$\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	" " " "
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	" soluble " "
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	blanco al her- vir da p. de Ag.

TERCER GRUPO: ACIDO PRECIPITADO POR $Pb(CH_3COO)_2$

ACIDOS PRECIPITADOS **OBSERVACIONES**

HCl	blanco soluble en H_2O caliente			
HBr	"	"	"	HNO_3
HI	amarillo soluble en H_2O caliente			
H_2SO_4	blanco insoluble en HNO_3 soluble en NH_4COOCH_3 concentrado.			
$H_2S_2O_3$	blanco soluble en HNO_3			
H_2S	negro soluble en HNO_3 caliente			
H_3PO_4	blanco	"	"	"
H_2CO_3	"	"	"	"
H_2CrO_4	amarillo	"	"	" concentrado
H_3BO_3	blanco	"	"	"
HCN	"	"	"	"
$H_4Fe(Cn)_6$	"	insoluble		
$H_2C_2O_4$	"	soluble	"	"
$H_2C_4H_4O_6$	"	"	"	"

CUARTO GRUPO: NO DAN PRECIPITADOS CON LOS 3 REACTIVOS

HNO_3 Se identifica con la sustancia original por la reacción con difenilamina. En un tubo de ensayo, seco, se vierte un poco de solución de difenilamina a la cual se añade un granito de la sustancia. Si ésta contiene HNO_3 la solución toma un color intenso. Cuando después de eliminados los metales pesados se ha neutralizado la solución en que se van a buscar los ácidos con HCH_3COOH , se puede buscar el HNO_3 echando una gota de dicha solución en el tubo de ensayo que contiene la difenilamina.

CH_3COOH . Para identificarlo se vierte en un tubo de ensayo un poco de la solución preparada para el análisis de los ácidos; se añade un poco de H_2SO_4 concentrado, después un poco de alcohol y se calienta. Si hay CH_3COOH presente se forma un ester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (acetato etílico, que se reconoce por su agradable olor a frutas).

HClO_4 Este ácido se reconoce en las pruebas preliminares.

Pero si la sustancia lo contiene da al calentarla con H_2SO_4 vapores explosivos.

HMnO_4 El ácido permangánico se identifica fácilmente a causa de que su ion tiene un intenso color violeta muy característico.
