

## ANÁLISIS CUALITATIVO INORGÁNICO

El Análisis Cualitativo tiene por objeto el reconocimiento o identificación de los elementos o de los grupos químicos presentes en una muestra. Por tanto, esta parte de la Química Analítica estudia los medios para poder llevar a cabo las mencionadas identificaciones.

La base en la que se fundamentan la mayoría de los procesos analíticos cualitativos son las *reacciones químicas*, si bien, hay que mencionar que los métodos instrumentales, basados en principios físicos o fisico-químicos, han colaborado, a veces de forma decisiva, a la resolución de un gran número de problemas de análisis cualitativo. En este sentido, se tratarán únicamente algunos aspectos del análisis cualitativo clásico, reservando las aplicaciones de los métodos instrumentales para cuando el alumno estudie con cierta profundidad los citados métodos.

Ya se indicó que los factores que regulan el que las reacciones químicas tengan o no aplicación en análisis, son, la *sensibilidad* y la *selectividad*.

En relación con la *sensibilidad*, en análisis cualitativo suele emplearse el parámetro *pD*, definido como  $pD = -\log D$ , siendo *D* la concentración límite:

$$D = \frac{\text{límite de identificación (en } \mu\text{g}) \cdot 10^{-6}}{\text{mL (antes de añadir el reactivo)}}$$

En orden a su sensibilidad, los ensayos analíticos se clasifican en *muy sensibles* ( $pD > 5$ ), *sensibles* ( $4 < pD < 5$ ) y *poco sensibles* ( $pD < 4$ ).

Las reacciones mas sensibles no siempre son las mejores, pues depende del tipo de sustancia a detectar, ya que, no es lo mismo reconocer componentes mayoritarios, que identificar trazas. Así, por ejemplo, seria absurdo intentar investigar hierro en un mineral por la reacción con  $\alpha$ - $\alpha'$  dipiridilo, o cobre en una pirita con ácido rubeanhídrico, ya que debido a su gran sensibilidad se obtendría resultado positivo en la mayoría de los minerales, sean típicos de hierro o de cobre.

Sobre la sensibilidad influyen un gran número de factores, entre los que cabe mencionar:

**Equilibrio químico y color del producto de la reacción.** La identificación de una especie, *A*, mediante el uso de un determinado reactivo, *R*, puede representarse por:



donde **P** representa el producto de la reacción (precipitado, complejo coloreado, etc.). Es evidente, que cuanto mayor sea el grado de desplazamiento del equilibrio hacia la formación del producto de reacción, tanto mejor se obtendrá el mencionado producto con pequeñas concentraciones del analito **A**.

Sin embargo, para poder utilizar desde el punto de vista cualitativo un proceso como el mencionado, es necesario que el producto **P** pueda percibirse fácilmente. Por ello, mas importante que el grado de desplazamiento de la reacción son las propiedades físicas del producto obtenido, especialmente, el color. Así, por ejemplo, el complejo  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  es muy poco estable, pero, debido a su intenso color rojo, permite utilizarlo para la identificación de  $\text{Fe}^{3+}$ . Sin embargo,, el complejo  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  es muy estable, pero no tiene utilidad alguna para la identificación del  $\text{Hg}^{2+}$ , al ser incoloro.

**Técnica utilizada.** La técnica empleada para llevar a cabo un ensayo analítico puede influir marcadamente sobre su sensibilidad. Así, las reacciones efectuadas sobre papel de filtro son mas sensibles que las realizadas en placa de gotas o en tubo de ensayo. Por otra parte, el empleo del microscopio o, en ocasiones, la luz ultravioleta, puede aumentar la sensibilidad de muchos ensayos.

**Extracción.** El empleo de disolvente orgánicos no polares en procesos de extracción contribuye muchas veces a incrementar la sensibilidad de ensayos que se llevan a cabo en fase acuosa. Ello se debe a que, frecuentemente, los procesos de extracción contribuyen a la estabilización del producto de reacción por desplazamiento del equilibrio, así como a concentrar la especie extraída (cuando se usan pequeños volúmenes de extractante). Por otra parte, suelen ocurrir cambios e intensificaciones del color de las especies extraídas, así como aumentar la selectividad del ensayo debido a la separación que se realiza como consecuencia del proceso de extracción.

En cuanto a la **selectividad**, los ensayos específicos constituyen el ideal en el aspecto cualitativo del análisis, si bien, por desgracia, las reacciones específicas son muy escasas, pues casi siempre existen especies que perturban la reacción de identificación. Para la eliminación de especies interferentes puede recurrirse a métodos de separación por precipitación,

extracción, cambio iónico o a métodos cromatográficos. Otra forma de aumentar la selectividad de las reacciones de identificación es recurrir a procesos de *enmascaramiento*, para lo cual, frecuentemente, se utilizan reacciones de formación de complejos. Así, por ejemplo, el  $\text{Fe}^{3+}$  interfiere en la identificación de  $\text{Co}^{2+}$  con  $\text{SCN}^-$ , al impedir el color rojo del complejo  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$  la percepción del color azul del  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ . Sin embargo, en presencia de  $\text{F}^-$  se forma el complejo  $\text{FeF}_6^{3-}$ , incoloro, pudiéndose apreciar fácilmente el color azul del cobalto.

La mayor parte de los problemas analíticos que la naturaleza o la industria plantea son sólidos. Por ello, el **esquema general** de un análisis cualitativo completo comprende las etapas siguientes:

1. Toma, preparación y examen de la muestra sólida.
2. Ensayos previos sobre el sólido.
3. Disolución y disgregación, si procede, de la muestra.
4. Identificación de cationes y de aniones en la disolución del sólido o en el producto de su disgregación.

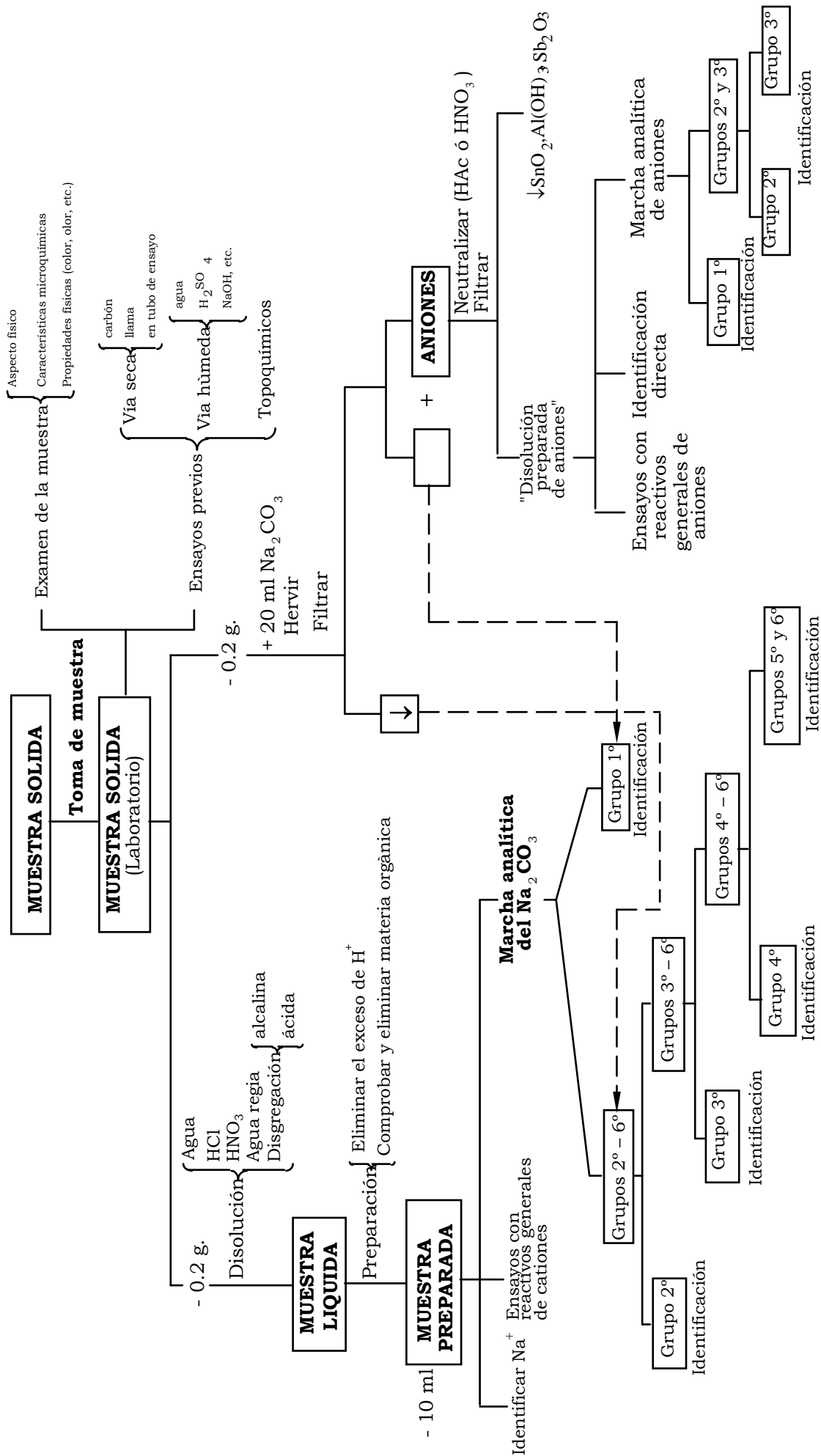
En la página siguiente se muestra un esquema general de las operaciones necesarias para llevar a cabo un análisis cualitativo.

## **TOMA Y PREPARACION DE LA MUESTRA**

Como ya se indicó, es fundamental que la muestra tomada sea representativa del material a analizar, pues de nada sirve seguir exactamente un método analítico considerado eficaz si la muestra que se analiza no representa la composición media del material que se analiza.

## **EXAMEN DE LA MUESTRA**

La primera operación a realizar es observar el aspecto físico de la muestra, a simple vista, o con ayuda de una lupa o un microscopio. Con ello, es posible, en ocasiones, conocer si se trata de una sola sustancia o una mezcla, así como también es posible, a veces, caracterizar microquímicamente alguna sustancia por la forma externa de sus cristales. Asimismo, hay que fijarse en todas aquellas propiedades físicas que puedan aportar información sobre la naturaleza de la muestra, como color, olor, dureza, magnetismo, etc.



Análisis Cualitativo de un sólido: esquema general

## ENSAYOS PREVIOS SOBRE LA MUESTRA SOLIDA

Estos ensayos se realizan sobre muy poca cantidad de muestra sólida (o residuo procedente de evaporación a sequedad) y en un corto espacio de tiempo. A veces, el problema queda identificado con estos ensayos y, casi siempre, de ellos se deducen consecuencias importantes acerca de la presencia o ausencia de determinadas especies.

Los ensayos previos pueden clasificarse en: ensayos por vía seca, ensayos por vía húmeda y ensayos topoquímicos.

### Ensayos por vía seca

Estos ensayos, también llamados ensayos piromagnósticos, son importantes en el análisis de minerales. Se dividen en:

- a) Ensayos sobre carbón.
- b) Ensayos de coloración a la llama.
- c) Ensayos en tubos.

**a) Ensayos sobre carbón.** Se realizan sobre un trozo de carbón de madera en el que se ha hecho una pequeña cavidad y en la que se coloca un poco del problema pulverizado, solo o mezclado con carbonato sódico u otros reactivos. Sobre el problema se dirige el dardo de la llama obtenido con el soplete. Pueden observarse los fenómenos siguientes\*:

*Deflagación*, debida al desprendimiento de  $O_2$  (procedente de nitratos, nitritos, cloratos, yodatos, percloratos).

*Decrepitación*, originada por la rotura violenta de cristales que contienen agua de interposición en los mismos (cloruro sódico, galena).

*Formación de botones metálicos*, originados por aquellos metales que funden fácilmente: cobre (rojo), plata (blanco), estaño (blanco), oro (amarillo).

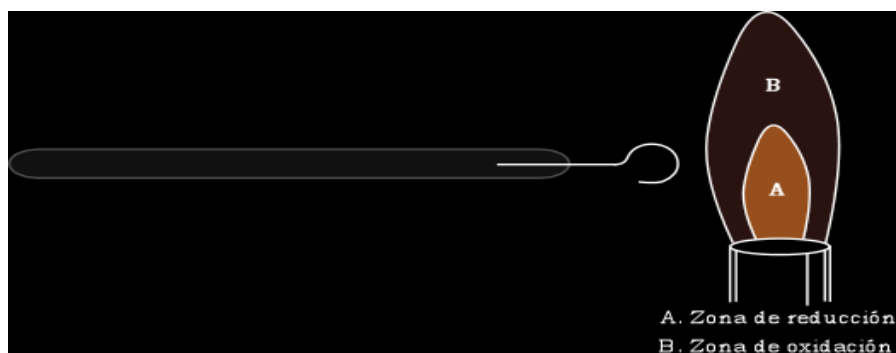
*Formación de aureolas*. La aureolas son manchas que se forman en los alrededores de la oquedad en la que se ha verificado el ensayo. Las forman aquellos elementos que, una vez reducidos, son volátiles: arsénico (aureola blanca, olor aliáceo), cinc (amarilla en caliente, blanca

---

\* La relación de fenómenos observados que se reseñan en esta sección y en las siguientes, no es exhaustiva. Se han indicado aquellos que se observan con cierta frecuencia o que se consideran especialmente significativos.

en frío), cadmio (pardo-rojiza), antimonio (botón gris, aureola blanco-azulada), bismuto (botón gris, aureola anaranjada), plomo (botón gris, aureola amarilla).

**b) Ensayos de coloración a la llama.** Estos ensayos se realizan tomando un poco de la sustancia problema humedecida con HCl (mayor volatilidad de los cloruros) con el extremo de un hilo de platino e introduciéndolo en la base de la llama de un mechero de gas.



*Figura 12.1. Alambre de platino para ensayos a la llama y zonas de la llama.*

Pueden observarse las coloraciones siguientes:

**Li:** rojo carmín, muy persistente.

**Na:** amarillo, muy sensible. Invisible a través de un vidrio azul.

**K:** violeta, poco sensible. Visible a través de un vidrio azul.

**Ca:** rojo-anaranjado. Verde a través de un vidrio azul.

**Sr:** rojo-escarlata, fugaz.

**Ba:** verde-amarillento, poco sensible.

**Cu:** azul bordeado de verde (compuestos halogenados).

**c) Ensayos en tubos.** Para realizar estos ensayos se utilizan tubos de vidrio resistentes al fuego, de unos 10 cm de largo por 1 cm de diámetro, en los que se coloca una pequeña cantidad de muestra sólida y se calienta gradualmente al abrigo del aire. Pueden observarse los siguientes fenómenos:

**Cambios de color:** Los óxidos de estaño, cinc y titanio,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ , son blancos en frío y amarillos en caliente. Las sales hidratadas de cobalto, de color rosa, pasan a azul al deshidratarse, dejando finalmente un residuo negro. Asimismo, las sales hidratadas de níquel, de color verde, pasan a amarillo al perder agua de cristalización y los

hidratos de cobre, de color verde o azul, pasan a blancos al deshidratarse y al calcinarlos dejan CuO negro.

*Desprendimiento de gases o vapores, quedando un residuo sólido.* En la Tabla 12.1. se indican algunos gases que pueden desprenderse, así como su origen y posible reconocimiento.

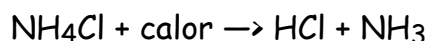
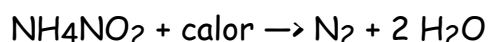
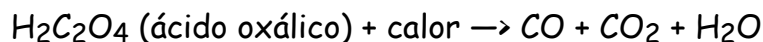
*Tabla 12.1.*

*Ensayos previos: desprendimiento de gases o vapores*

<i>Gas o vapor</i>	<i>Color</i>	<i>Olor</i>	<i>Origen</i>	<i>Reconocimiento</i>
$O_2$	incoloro	incoloro	$ClO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $NO_3^-$ , $BrO_3^-$ , $IO_3^-$	Aviva la combustión de una astilla de madera
$CO_2$	incoloro	incoloro	$CO_3^{2-}$ , c. orgánicos	Enturbia agua de barita
$N_2$	incoloro	inodoro	$Pb(CN)_2$ , $NaNO_2+NH_4Cl$	Impide la combustión. No enturbia agua barita
$H_2O$	incoloro	inodoro	hidratos	Condensa en las partes frías del tubo
<i>acetona</i>	incoloro	característico	$Ca(CH_3-COO)_2 \rightarrow$ $CH_3-CO-CH_3+CaCO_3$	Arde con llama de bordes violeta
$(CN)_2$	incoloro (muy tóxico)	almendras amargas	cianuros y cianocomplejos	Arde con llama violeta
$HCN$	incoloro (muy tóxico)	almendras amargas	cianuros	Enturbia una disolución nítrica de $AgNO_3$
$H_2S$	incoloro	característico (desagradable)	sulfhidratos	Ennegrece el papel de acetato de plomo
$SO_2$	incoloro	picante	$S$ , $S^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}+S^{2-}$	Decolora el papel azul de $I_2$ -almidón Enturbia agua de barita
$Cl_2$	amarillo-verdoso	sofocante	cloruros metales nobles cloruros+oxidantes	Colorea de rosa el papel de fluoresceína+KBr
$Br_2$	pardo	sofocante	bromuro+oxidantes	Color rosa con fluoresceína
$I_2$	violeta	sofocante	yoduros+oxidantes yodatos+reductores	Vapores violeta Color azul con almidón
$NO_2$	rojo	sofocante	$NO_3^-$ , $NO_2^-$	Azul con $I^-$ -almidón pH ácido
$NH_3$	incoloro	picante	sales amónicas	+HCl $\rightarrow$ humo blanco pH básico
$HF$	incoloro	picante	fluoruros hidratados	Corroe el vidrio

**Formación de sublimados.** Los sublimados son depósitos que se originan en las partes frías del tubo. Pueden ser blancos (haluros de amonio, cloruros de Hg, Cd, Sn, Pb,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), amarillo (puede proceder de  $\text{S}_x^{2-}$  ó  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ),  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbI}_2$ , rojo ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) o violeta ( $\text{I}_2$ ).

**Volatilidad completa:** Puede ser debido a la presencia de compuestos como:



**Materia orgánica fija.** Cuando existe, al calentar se desprende olor empireumático (a azúcar quemado) y queda un residuo negro. Se comprueba que se trata de materia orgánica porque mezclado con  $\text{CuO}$  y calentando fuertemente, se desprende  $\text{CO}_2$ , que enturbia el agua de barita:



## Ensayos por vía húmeda\*

**Acción del agua.** Se tratan unos 0.2 g de muestra bien pulverizada con unos 5 ml de agua, en frío y en caliente. Puede observarse lo siguiente: cambios en el pH (lo que indica la presencia de sales hidrolizables) y desprendimiento de gases (oxígeno procedente de peróxidos o persulfatos,  $\text{SH}_2$  procedente de la hidrólisis de ciertos sulfuros,  $\text{SO}_2$  procedente de bisulfitos a ebullición).

**Hidróxido sódico.** La prueba se realiza añadiendo 1 ml de disolución de  $\text{NaOH}$  (30 %) a un poco del producto sólido. Pueden observarse los siguientes fenómenos:

- **Ennegrecimiento inmediato:** sales mercuriosas (dismutación), sales de bismuto +  $\text{SnCl}_2$  (reducción a Bi elemental).
- **Desprendimiento de vapores al calentar:** amoniaco (sales amónicas).

---

\* El fundamento de estos ensayos se expondrá en la parte de este capítulo dedicada a identificaciones.



**Acido sulfúrico, diluido y concentrado.** El ensayo orienta fundamentalmente sobre los aniones presentes. En la Tabla 12.2. se muestran algunos de los gases que pueden desprenderse, así como la posible procedencia. El reconocimiento y las características de los gases desprendidos se indican en la Tabla 12.1.

*Tabla 12.2.*

*Ensayos previos: ácido sulfúrico, diluido y concentrado*

	<i>Procedencia</i>	
<i>Gas</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado
<i>CO<sub>2</sub></i>	Carbonatos	Carbonatos, oxalatos
<i>H<sub>2</sub>S</i>	Sulfuros, polisulfuros	Sulfuros poco atacables
<i>SO<sub>2</sub></i>	Sulfitos, tiosulfatos	Sulfitos, tiosulfatos, tiocianatos, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +reductores
<i>HF</i>		Fluoruros
<i>HCN</i>	Cianuros	Cianuros, ferro y ferricianuro
<i>HCl</i>		Cloruros
<i>Cl<sub>2</sub></i>	Hipoclorito Clorato+cloruro Perclorato+cloruro	Hipoclorito Cloruro+oxidante
<i>I<sub>2</sub></i>		Yoduros
<i>NO<sub>2</sub></i>	Nitritos	Nitritos, nitratos

### Ensayos topoquímicos

Se denominan ensayos topoquímicos los que se llevan a cabo sobre una superficie. Pueden ser de utilidad los siguientes:

**Ensayos sobre lámina de cobre.** Poner un poco de sólido pulverizado, dos gotas de HCl 2M, esperar unos minutos y lavar. Puede observarse lo siguiente:

*Mancha blanca que brilla al frotar:* compuestos de mercurio.

*Mancha negra brillante:* compuestos de bismuto.

*Manchas negras:* compuestos de Sb, As, Se, Ag, metales preciosos.

*Colores azules:* compuestos de Mo, W o V.

**Identificación de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).** Poner sobre una tira de papel de filtro un poco de sólido y una gota de alizarina. Un color rojo ladrillo indica alúmina.

**Identificación de cal ( $\text{CaO}$ ) en magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ).** El ensayo tiene interés porque la cal puede ser perjudicial para ciertos usos técnicos de la magnesita. Se lleva a cabo mojando un poco de mineral con gotas de disolución de alizarina 5 al 0.1 % en  $\text{HCl}$  1 M. Las zonas que contienen cal adquieren color violeta, mientras que las que son de magnesita se ponen amarillas.

## DISOLUCION Y DISGREGACION

Los ensayos previos realizados sobre la muestra permiten, en ocasiones, la identificación de determinadas especies, mientras que de otras, o apenas se obtiene orientación respecto a su presencia, o no se tiene información alguna. Por ello, normalmente hay que recurrir a una sistemática analítica por vía húmeda ("Marcha Analítica"), con la necesidad de proceder a la disolución de la muestra. Para ello, se procede como se indicó anteriormente (en "Operaciones Básicas del Método Analítico"), poniendo especial cuidado en observar los fenómenos que tienen lugar al tratar con distintos disolventes, muchos de los cuales pueden constituir verdaderos ensayos de identificación

## REACTIVOS GENERALES DE CATIONES

La identificación de una especie química consiste en provocar en la misma un cambio en sus propiedades que sea fácilmente observable y que se corresponda con la constitución de dicha sustancia. El agente que provoca el cambio es el **reactivo**. Los reactivos pueden clasificarse así:



Los **reactivos generales** son aquellos que actúan sobre un gran número de especies y se utilizan habitualmente para realizar separaciones. Suelen ser de naturaleza inorgánica:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , etc.

Se denominan frecuentemente **reactivos especiales** aquellos que actúan sobre un número limitado de especies químicas y suelen emplearse para ensayos de identificación o reconocimiento. Normalmente son sustancias orgánicas, denominándose reactivos **selectivos** cuando actúan sobre pocas especies, y **específicos** cuando lo hacen solamente sobre una.

Se estudiará la acción sobre los cationes metálicos de los siguientes reactivos generales:

**Reactivos de carácter básico:** NaOH, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y KCN

**Reactivos de carácter ácido:** H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl

Los primeros se caracterizan por ser especies donadoras de iones OH<sup>-</sup>, si bien, no todos en la misma medida, como puede observarse en el siguiente cuadro:

0.1 M	NaOH	NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCN
[OH <sup>-</sup> ], M	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2.9</sup>	10 <sup>-2.3</sup>	10 <sup>-4.8</sup>	10 <sup>-2.9</sup>

Su acción sobre los cationes se debe al carácter básico y, en ocasiones también al carácter complejante (amoníaco, cianuro, carbonato).

Los reactivos de carácter ácido actúan sobre los cationes en función de los iones H<sup>+</sup> que proporcionan, pero, fundamentalmente dependiendo de las reacciones de precipitación producidas por el anión del ácido.

### Hidróxidos alcalinos (NaOH)

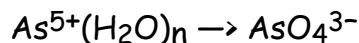
Su aplicabilidad analítica se debe a la gran concentración de iones OH<sup>-</sup> que proporcionan. La acción de los iones OH<sup>-</sup> sobre los cationes depende de la acidez de los mismos y de su capacidad para formar oxocomplejos.

**Acidez de los cationes.** Los cationes en disolución acuosa se encuentran hidratados y la atracción entre un catión y el dipolo negativo de las moléculas de agua depende de su relación carga/radio. A medida que aumenta esta relación, la atracción entre el catión y el agua de hidratación puede llegar hasta el punto de que se produzca la repulsión de un ión H<sup>+</sup>.

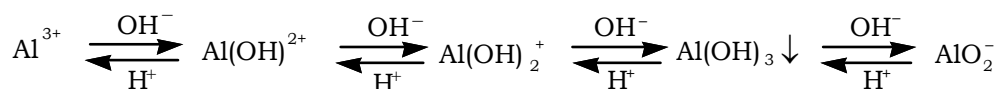
Esta es la razón por la cual los cationes son ácidos o neutros. Cuanto más ácido sea un catión, mayor acidez libre necesitará para subsistir como tal:



Cuando la relación carga/radio es muy grande — acidez muy elevada — el catión se une a la base  $O^{2-}$ , desplaza a los iones  $H^+$  y se transforma en un anión oxigenado:

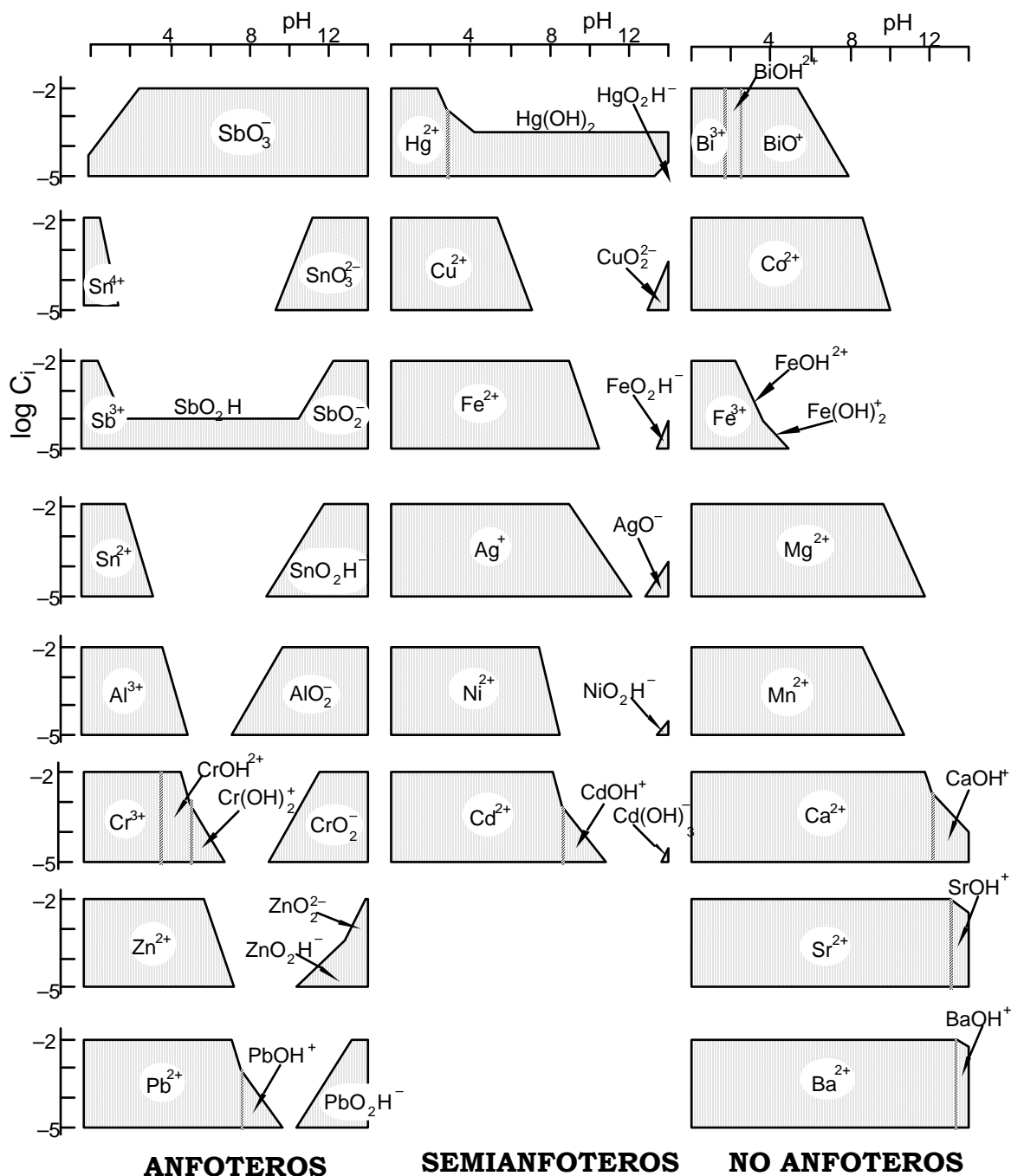


Por otra parte, algunos cationes tienen tendencia a formar **oxocomplejos**. Así, el  $Al^{3+}$  en medio muy básico capta el par de electrones que el átomo de oxígeno del grupo  $OH^-$  tiene sin compartir y con él todo el átomo de oxígeno, formándose el anión soluble aluminato:



La distinta capacidad para formar oxocomplejos explica que algunos cationes muy ácidos, como  $Fe^{3+}$  ó  $Ti^{4+}$ , no se disuelvan en exceso de iones  $OH^-$ , mientras otros menos ácidos como  $Zn^{2+}$  ó  $Pb^{2+}$  sí lo hagan.

En general, la secuencia de reacciones de un catión con los iones  $OH^-$  es la sucesiva sustitución de las moléculas de agua por estos iones en la esfera de coordinación del catión, originando cationes básicos, precipitados de hidróxidos y aniones solubles (si ha lugar). En la Figura 12.2. se muestran las zonas de existencia aproximada, según el pH, de diferentes cationes. Son cationes **anfòteros** aquellos cuyos hidróxidos pueden disolverse, tanto en ácidos como en medio alcalino, mientras que se consideran **semianfòteros** los que sus hidróxidos son solo parcialmente solubles en medio alcalino.



*Figura 12.2. Diagramas de solubilidad de cationes en función del pH.*

**Reactividad de los cationes con hidróxidos alcalinos.** De forma aproximada, pues, entre otras causas, el que una especie precipite o no depende de la concentración, y sin considerar todos los cationes posibles, pueden establecerse los siguientes grupos:

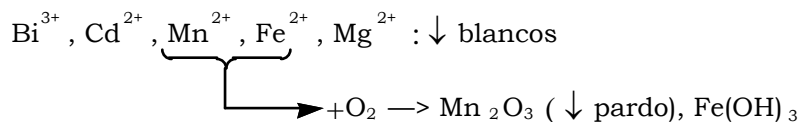
**1. No forman precipitado**

- a) Los cationes muy ácidos que ya se encuentran como aniones incluso en medio muy ácido: As(III) y (V), Sb(III) y (V), Cr(VI), Mo(VI).

b) Los cationes neutros y poco ácidos: alcalinos y alcalinotérreos.

## 2. Forman precipitados insolubles en exceso de iones $\text{OH}^-$ .

a) Los cationes ácidos con poca tendencia a formar oxocomplejos:



$\text{Fe}^{3+} : \downarrow \text{pardo-rojizo}$

$\text{Ni}^{2+} : \downarrow \text{verde}$

$\text{Co}^{2+} : \downarrow \text{rosa} (+ \text{O}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3, \downarrow \text{pardo-oscuro}).$

b) Los cationes que forman directamente óxido (los de características más o menos nobles):

$\text{Ag}_2\text{O} : \downarrow \text{pardo-negro}$

$\text{HgO} : \downarrow \text{amarillo}$

$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \text{azul} + \text{calor} \rightarrow \text{CuO} \downarrow \text{negro}$

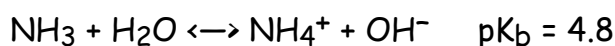
$\text{Hg}(\text{I}) \rightarrow \text{se dismuta.}$

## 3. Forman precipitado soluble en exceso de $\text{OH}^-$ .

Los cationes que siendo ácidos, tienen tendencia a formar oxocomplejos:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Todos los precipitados son de color blanco y las disoluciones obtenidas en exceso de reactivo, incoloras.

## Amoníaco ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Aunque el amoníaco es un gas, su alta solubilidad en agua permite preparar disoluciones concentradas ( $\approx 15 \text{ M}$ ). Como el amoníaco es una base débil,



en disolución, la concentración de  $\text{NH}_3$  será grande, mientras que las de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{OH}^-$  serán pequeñas. La diferente afinidad de los cationes por cada una de estas especies da origen a los comportamientos observados, y que pueden agruparse de la siguiente forma:

### 1. No forman precipitado de hidróxido:

- a) Los iones procedentes de cationes muy ácidos: As(III) y (V), Cr(VI), Mo(VI).
- b) Los cationes neutros y poco ácidos: alcalinos y alcalinotérreos.

### 2. Forman precipitados insolubles en exceso de reactivo:

- a) Cationes ácidos:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .
- b) Cationes menos ácidos:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Estos hidróxidos son solubles en sales amónicas, ya que la adición de  $\text{NH}_4^+$  disminuye el pH lo suficiente para disolver estos hidróxidos. Por otra parte, los de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  pueden oxidarse por el oxígeno atmosférico.

### 3. Forman complejos amoniacaes

Co	Ni	Cu	Zn
		Ag	Cd

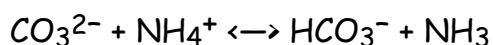
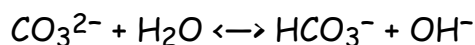
- $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  incoloro
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  azul
- $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  incoloro
- $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  azul
- $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  incoloro
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  amarillo(+ $\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  rojizo)

### 4. Otras reacciones

- $\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow$  sales aminomercúricas:  $\text{HgCl-NH}_2$  ó  $\text{HgO.HgNO}_3\text{-NH}_2$
- $\text{Hg}_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow$  se dismuta.
- $\text{UO}_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow$  diuranato amónico,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 \downarrow$  amarillo.

## Carbonatos sódico y amónico

Son reactivos básicos, debido a las reacciones de hidrólisis:



El carbonato amónico es menos básico, si bien, la reactividad de ambos es similar. Unicamente hay que tener en cuenta que el  $\text{NH}_3$  que libera el carbonato amónico puede ser suficiente para provocar la formación de complejos amoniacaes que originen la disolución total o parcial de carbonatos y de hidróxidos.

Las reacciones del carbonato sódico pueden resumirse de la siguiente forma:

1. *No forman precipitados:*

- a) Los cationes muy ácidos: As(III) y (V), Cr(VI), Mo(VI).
- b) Los cationes muy poco ácidos: alcalinos.

2. *Forman precipitados de hidróxidos, óxidos o carbonatos:*

Hidróxidos:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$

Carbonatos básicos:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$

Carbonatos neutros:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$

Oxidos:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow \text{blanco} + \text{calor} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$

$\text{HgCO}_3 \cdot 3 \text{HgO} \downarrow \text{pardo rojizo} + \text{calor} \rightarrow \text{HgO}$

$\text{Hg}_2\text{CO}_3 \downarrow \text{amarillento} + \text{calor} \rightarrow \text{HgO} + \text{Hg}$

$\text{Cu(II)} \downarrow \text{carbonato básico (verde-azulado)} + \text{calor} \rightarrow \text{CuO}$

## Cianuro potásico\*

El cianuro se hidroliza según el proceso:



con lo que la basicidad es semejante a la del amoníaco. Su acción sobre los cationes se debe, por una parte a su carácter básico y por otra al carácter complejante de los iones  $\text{CN}^-$ .

1. *Forman precipitados de óxidos o de hidróxidos:*  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$

---

\* Es necesario operar con el máximo cuidado al utilizar este reactivo, por su gran toxicidad, tanto del KCN como del HCN. Siempre debe añadirse sobre disoluciones neutras o alcalinas y nunca sobre disoluciones ácidas, para evitar el desprendimiento de HCN gaseoso. Asimismo, cuando se vierte un líquido que contiene cianuros en las pilas, hay que procurar que no quede nada de ácido en el sifón de desagüe, que al producir HCN podría dar lugar a accidentes muy graves.



2. *Precipitan cianuros insolubles en exceso de reactivo:*  $\text{Pb}(\text{CN})_2 \downarrow$  blanco.

3. *Forman complejos cianurados:*

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				Ag	Cd
				Au	Hg

Los complejos de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$  son incoloros. El  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  y el  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  son amarillos.

En la Tabla 12.3. se muestra un resumen de la reactividad de los cationes con los reactivos alcalinos considerados anteriormente.

*Tabla 12.3.*

*Reactivos generales de cationes: reactivos alcalinos (resumen)*

	NaOH	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	KCN
No precipitan	As(III) y (V) Sb(V) Cr(VI) Mo(VI) alcalinos alcalinotérreos	As(III) y (V)  Cr(VI) Mo(VI) alcalinos alcalinotérreos	As(III) y (V)  Cr(VI) Mo(VI) alcalinos	
precipitado insoluble en exceso de reactivo	$\text{Bi}^{3+}$ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+}$ $\text{Mg}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$ $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Co}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$ $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+}$ Sb(III) y (V) Sn(II) y (IV) $\text{Fe}^{3+}$ $\text{Al}^{3+}$ $\text{Cr}^{3+}$	$\text{OH}^-$ : $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , Sn(II), (IV), Sb(V)  $\text{CO}_3^{2-}$ : $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	$\text{OH}^-$ : $\text{Bi}^{3+}$ , Sb(III), (V), $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$  $\text{CN}^-$ : $\text{Pb}^{2+}$
precipitan óxidos	$\text{Ag}_2\text{O}$ $\text{HgO}$ $\text{CuO}$	$\text{HgOHg}(\text{NO}_3)(\text{NH}_2)$	$\text{Ag}_2\text{O}$ $\text{HgO}$ $\text{CuO}$	
complejos solubles	$\text{Pb}^{2+}$ Sn(II) (IV) $\text{Al}^{3+}$ $\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ag}^+$ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Co}^{2+}$		$\text{Mn}^{3+}$ $\text{Fe}^{2+}$ $\text{Ni}^+$ $\text{Cu}^+$ $\text{Zn}^{2+}$ $\text{Au}^{3+}$ $\text{Hg}^{2+}$

## Acido sulfhídrico

Este reactivo se puede emplear en forma gaseosa obteniéndolo en el momento de su uso (a partir de FeS en medio ácido), o como agua sulfhídrica, si bien en esta forma no se conserva durante mucho tiempo.

La acción del reactivo sobre los cationes se debe principalmente al carácter precipitante del ión  $S^{2-}$ . El que el  $S^{2-}$  precipite unos u otros cationes depende fundamentalmente de la acidez de la disolución y del producto de solubilidad del correspondiente sulfuro metálico. Por ello, modificando el pH del medio es posible conseguir una precipitación gradual de los distintos sulfuros de acuerdo con la concentración de  $S^{2-}$  necesaria para rebasar el valor de su producto de solubilidad. Así, en distintos medios de acidez, precipitan sulfuros los cationes que se indican:

- En *ácido clorhídrico concentrado* (12 M) precipitan únicamente el As(V) y el As(III), ambos de color amarillo. Estos sulfuros, así como los de Sb(V) y (III) y el de Sn(IV) se disuelven en exceso de  $S^{2-}$  o de  $OH^-$  originando las correspondientes tiosales ( $AsS_4^{3-}$ ,  $AsS_2^-$ ,  $SbS_3^-$ ,  $SbS_2^-$  y  $SnS_3^{2-}$ ).
- En *ácido clorhídrico 6 M*: los dos anteriores y, además, los de Hg(II), Ag(I) y Cu(II), todos de color negro.
- En *ácido clorhídrico 0.3 M*: los anteriores y, además, los sulfuros de Bi(III) (pardo), Cd(II) (amarillo), Pb(II) (negro), Sb(V) y (III) (rojo-naranja), Sn(II) (pardo) y Sn(IV) (amarillo).
- En *medio amoniacal*: los anteriores, excepto As(V) y (III), Sb(V) y parcialmente Sb(III) y Sn (IV), en todos los casos por formación de tiosales. Además, también precipitan el Fe(II), Ni(II), Co(II), todos de color negro, así como el Mn(II) (rosa) y Zn(II) (blanco).
- En *medio alcalino fuerte*, no precipitan los sulfuros de As(V) y (III), Sb(V) y (III), y Sn(IV), y sí todos los anteriores

## Acido sulfúrico

Forman precipitados blancos los iones de los elementos alcalinotérreos y el  $Pb^{2+}$ .

## Acido clorhídrico

Origina precipitados (blancos) con los iones  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Hg_2^{2+}$ .

## INVESTIGACION SISTEMATICA DE CATIONES

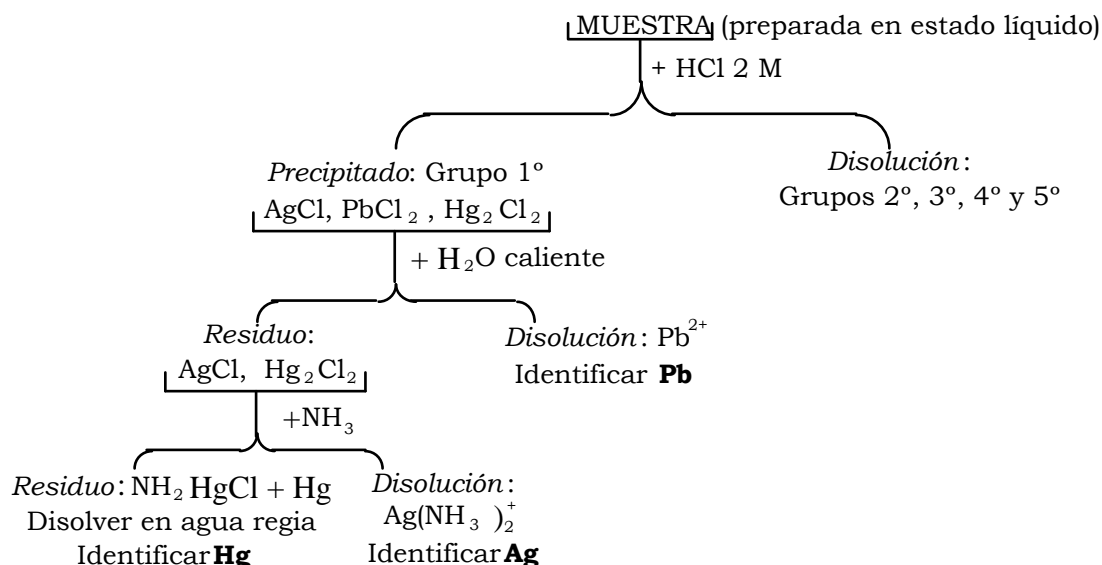
Anteriormente se indicó que el objeto del análisis cualitativo es la identificación de las diferentes especies químicas que constituyen la muestra. La **identificación directa** de una especie, sin necesidad de efectuar separaciones, puede afirmarse que constituye el ideal en el aspecto cualitativo de la Química Analítica. Esta identificación directa podrá realizarse cuando se disponga de un reactivo específico para el constituyente a detectar, lo cual no siempre es factible. Por ello, para la investigación sistemática de cationes en una muestra de naturaleza totalmente desconocida se utilizan las denominadas "**marchas analíticas**", las cuales consisten fundamentalmente en separar en etapas sucesivas los diferentes componentes de la muestra hasta conseguir el aislamiento en fracciones individuales o a lo sumo en grupos conteniendo un número pequeño de especies químicas.

En la separación en grupos se utilizan normalmente los denominados *reactivos generales*, los cuales efectúan la separación mediante reacciones de precipitación. Si una vez realizada una primera separación no es posible identificar cada especie, se continúa la fragmentación utilizando reactivos cada vez más selectivos, pudiendo ocurrir que se llegue a la separación, en porciones independientes, de cada uno de los iones presentes. En este último caso, se puede usar un reactivo general para la identificación, que en tales condiciones se ha transformado en específico.

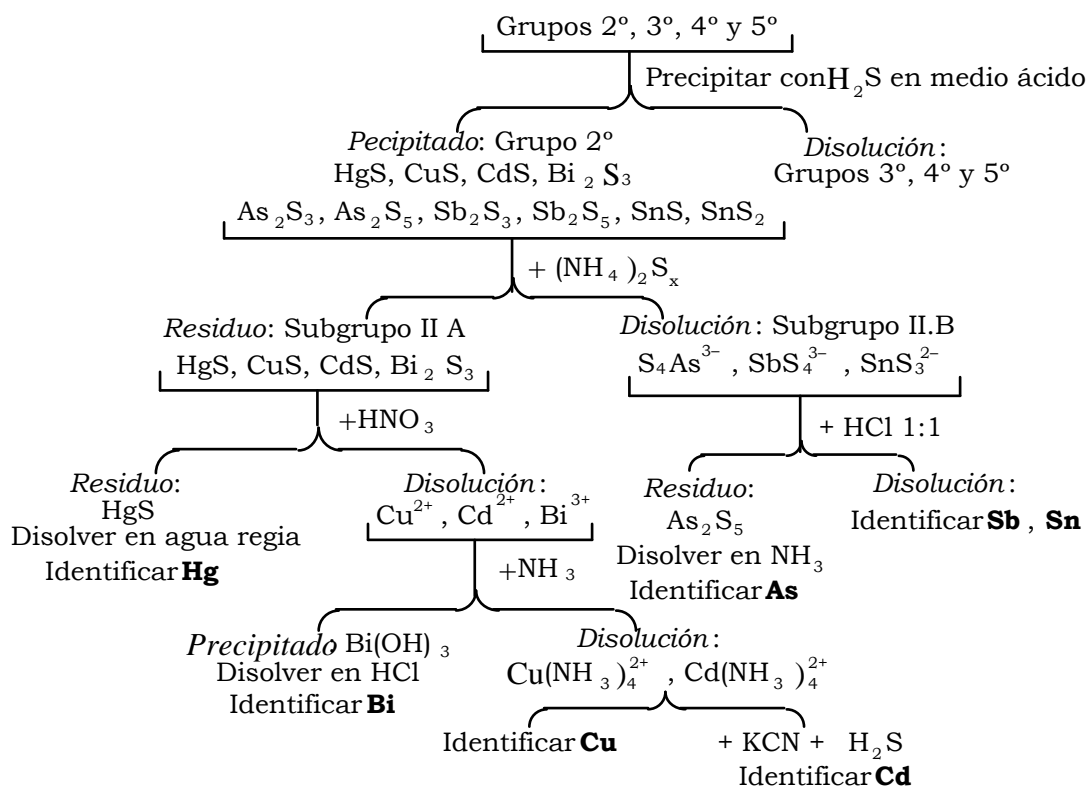
Dentro de las marchas analíticas podría hacerse una subdivisión entre las que emplean ácido sulfhídrico o ión sulfuro como reactivo y las que no lo utilizan. Entre las primeras, indudablemente la más importante es la de Bunsen-Fresenius, que durante muchos años ha servido para la resolución de infinidad de problemas prácticos y para la formación de generaciones de químicos analíticos.

Seguidamente se muestra, en esquema, la clásica **marcha analítica del ácido sulfhídrico**:

## MARCHA ANALITICA DE CATIONES DEL H<sub>2</sub>S



**Grupo 1°.** Comprende los cationes que precipitan con HCl: Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> y Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Para separar los cloruros formados se hace uso de la solubilidad relativamente alta del PbCl<sub>2</sub> en agua caliente y de la doble acción simultánea del amoníaco sobre los cloruros de plata y mercurioso, disolviendo el primero por formación del complejo Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> y provocando la dismutación del segundo.



**Grupo 2°.** Incluye aquellos cationes cuyos sulfuros son insolubles en medio ácido. Este grupo se divide en dos subgrupos: el II A, formado por los cationes cuyos sulfuros no son solubles en sulfuros alcalinos o en bases fuertes, y el II B, constituido por los cationes cuyos sulfuros se disuelven en los reactivos indicados para formar tiosales.

*Subgrupo II A.* El  $\text{HgS}$  se separa de los otros sulfuros de este grupo aprovechando el hecho de que el ácido nítrico disuelve a todos los demás sulfuros excepto a él. El  $\text{Bi}^{3+}$  se precipita como hidróxido al tratar con amoníaco, mientras que el  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{Cd}^{2+}$  forman los correspondientes complejos amoniacaes solubles. Finalmente, para separar  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  se trata la disolución amoniacal que contiene los complejos  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (azul) y  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (incolore) con cianuro potásico hasta desaparición del color azul, con lo cual los complejos amoniacaes se transforman en los respectivos complejos cianurados:  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  y  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ . El primero es tan estable que no libera los suficientes iones  $\text{Cu}^{2+}$  para que precipite el sulfuro al tratarlo con  $\text{H}_2\text{S}$ , mientras que el de cadmio se encuentra suficientemente disociado para precipitar  $\text{CdS}$  de color amarillo. (Esta identificación constituye un ejemplo en el que un reactivo general, como  $\text{H}_2\text{S}$ , mediante procesos de separación y enmascaramiento se transforma en específico).

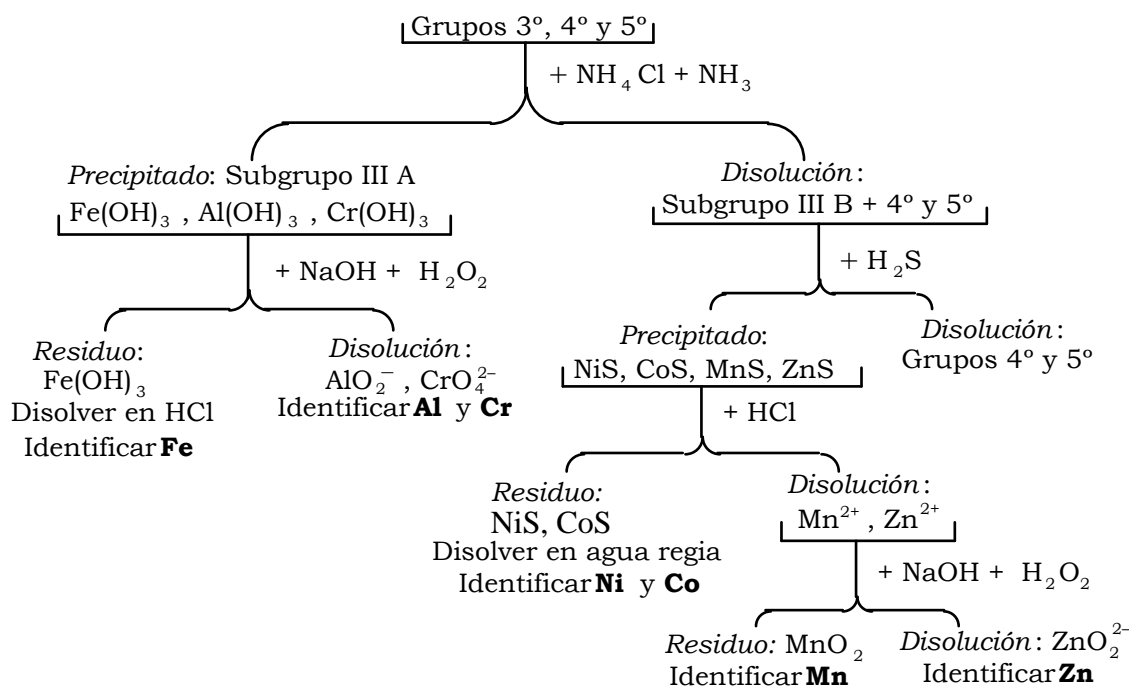
*Subgrupo II B.* Acidulando con  $\text{HCl}$  se produce la reprecipitación del sulfuro de arsénico, con lo que se separa del antimonio y estaño, que permanecen en disolución, en la cual se procede a su identificación.

**Grupo 3°.** Está constituido por los cationes que precipitan hidróxido o sulfuro con amoníaco y  $\text{H}_2\text{S}$ . También comprende dos subgrupos: el III A, formado por los cationes que precipitan hidróxido en medio tampón  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  y el III B, constituido por cationes divalentes que se precipitan con sulfuro en medio amoniacal.

*Subgrupo III A.* Se separan  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  del  $\text{Fe}^{3+}$  atacando el precipitado de hidróxidos con una mezcla de  $\text{NaOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , anfótero, se disuelve formando aluminato, y el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  es oxidado a  $\text{CrO}_4^{2-}$ , soluble. En la disolución se identifica aluminio y cromo.

*Subgrupo III B.* Cuando la disolución amoniacal procedente del subgrupo III A se trata con  $\text{H}_2\text{S}$ , la concentración de  $\text{S}^{2-}$  es lo suficientemente alta para precipitar los sulfuros de los cationes de este subgrupo, quedando así separados de los grupos 4° y 5°. Tratando el precipitado de sulfuros con  $\text{HCl}$  diluido, se disuelven los sulfuros de  $\text{Mn}$  y  $\text{Zn}$ , permaneciendo insolubles los de  $\text{Co}$  y  $\text{Cu}^*$ .

En la disolución clorhídrica pueden identificarse  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , aunque también es posible la separación de ambos aprovechando el carácter anfótero del  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y la fácil oxidabilidad del  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{MnO}_2$ .

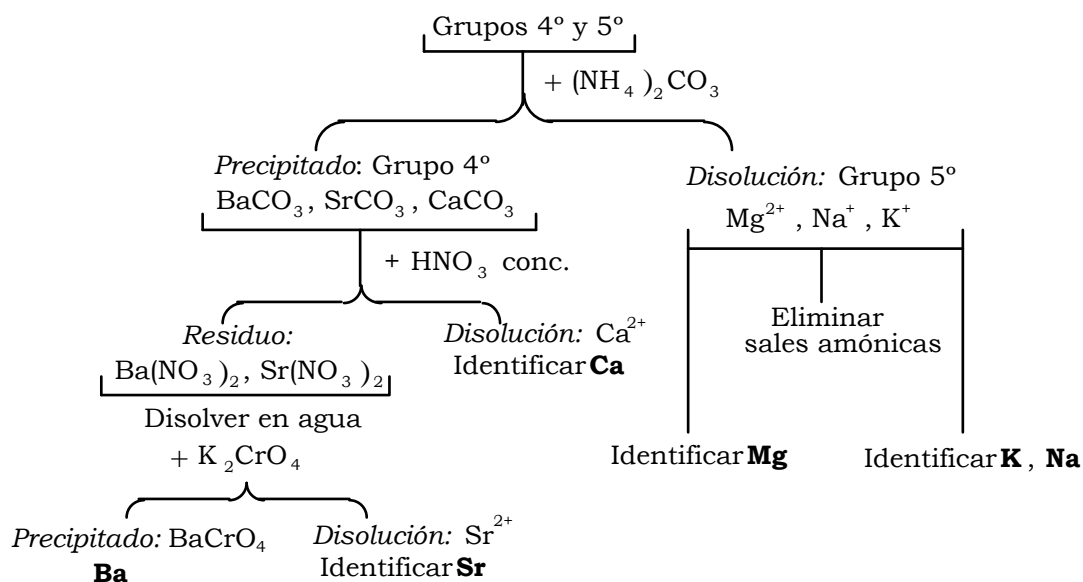


**Grupo 4°.** Está constituido por los cationes que precipitan con carbonato amónico en presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Teniendo en cuenta la semejanza del comportamiento químico de los elementos de este grupo se deduce la dificultad de lograr una separación perfecta de los tres cationes, y buena prueba es el gran número de esquemas que se han propuesto para ello. El representado aquí consiste en tratar los carbonatos secos con  $\text{HNO}_3$  concentrado, con lo que se disuelve el calcio, que se identifica. El residuo

\* Según este comportamiento, parece que los iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  deberían incluirse en el 2° grupo (precipitación de sulfuros en medio ácido). Sin embargo, los sulfuros de níquel y cobalto, que solo precipitan en medio básico, se oxidan rápidamente por el oxígeno atmosférico a los hidrosulfuros trivalentes  $\text{NiOHS}$  y  $\text{CoOHS}$ , que son insolubles en  $\text{HCl}$  diluido.

conteniendo bario y estroncio se disuelve en agua y se separa el  $\text{Ba}^{2+}$  precipitándolo con cromato.



**Grupo 5°.** Comprende los cationes que no precipitan con los reactivos precedentes, y son:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ . El  $\text{Mg}^{2+}$  se identifica precipitándolo como  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Para la identificación de  $\text{K}^+$  estorban las sales amónicas, por lo que es necesario eliminarlas por calefacción cuidadosa. En la disolución acuosa del residuo de calcinación se reconocen  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ . De todas formas, es aconsejable, con objeto de evitar las numerosas impurezas de alcalinos que puedan introducirse con los reactivos de la marcha sistemática, reconocerlos directamente del problema líquido.

La marcha analítica del  $\text{H}_2\text{S}$  presenta la ventaja de que con ella se consiguen separaciones muy nítidas, al haber sido practicada, estudiada y perfeccionada durante más de un siglo. Sin embargo, el empleo del  $\text{H}_2\text{S}$  tiene los inconvenientes derivados de su mal olor y su elevada toxicidad.

Con objeto de eliminar o al menos paliar los inconvenientes mencionados se han propuesto numerosas modificaciones en las que se sustituye el gas sulfhídrico por otros compuestos que lo generan cómodamente, tales como tioacetamida, etilxantogenato potásico, dietilditiocarbamato, tioanilida, usarlo disuelto en acetona, etc. Los

resultados conseguidos no pueden considerarse totalmente satisfactorios, pues, en realidad, solamente mitigan un poco los defectos del  $\text{H}_2\text{S}$ , y, en general, son reactivos que actúan más lentamente y son más caros que él.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, se han realizado una serie de intentos con objeto de sustituir la clásica por otras marchas analíticas sin el empleo de  $\text{H}_2\text{S}$  y sin precipitación de sulfuros. En este sentido hay que destacar la denominada "**marcha del carbonato**", que se expone seguidamente.

### **Preparación de la muestra para la marcha del $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

Para la correcta aplicación de esta marcha, en primer lugar debe **eliminarse el exceso de ácido**, que probablemente se haya empleado para la disolución de la muestra. Particularmente perturba el ácido nítrico por su carácter oxidante. Su eliminación puede hacerse por evaporación cuidadosa operando al baño maría. Asimismo, el problema debe estar **exento de materia orgánica**, que se habrá reconocido en los ensayos previos. Para su eliminación pueden utilizarse los siguientes métodos (ya mencionados anteriormente):

- **Calcinación.** Consiste en calentar fuertemente el residuo de evaporar unos mililitros del problema a temperatura alta y en presencia de aire para activar la combustión. El procedimiento tiene el inconveniente de que también se eliminan sustancias inorgánicas volátiles.
- **Extracción, con éter, benceno, etc.** Este método es adecuado cuando la materia orgánica está constituida por grasas o aceites, como ocurre en pinturas, jabones, etc.
- **Mezcla sulfonítrica.** Se evaporan a sequedad unos mililitros del problema y sobre el residuo se añaden 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 30 % y otros 2 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, hirviendo hasta desprendimiento de humos blancos y densos de  $\text{SO}_3$ . Este tratamiento destruye la materia orgánica, pero tiene el inconveniente de que se desnaturaliza el problema, ya que se han destruido todos los aniones incompatibles en medio ácido y se han introducido los aniones nitrato y sulfato.
- **Mezcla nítrico-perclórica.** Al residuo de evaporación a sequedad se le añaden 1 ó 2 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado calentando con suavidad. Se deja enfriar y se añaden, poco a poco 2 ml de  $\text{HClO}_4$  concentrado. Se



calienta al baño maría, añadiendo gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado hasta que se desprendan humos pardos. Finalmente, se calienta más fuertemente, *en vitrina cerrada*, hasta que se desprendan humos blancos y densos de ácido perclórico. Dado el carácter oxidante de la mezcla puede haber desnaturalización de muchos iones.

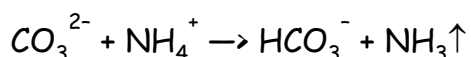
### Operaciones a realizar y fundamento analítico de la marcha analítica de cationes del $\text{Na}_2\text{CO}_3$

El esquema general de la marcha analítica de cationes del carbonato sódico se expone en la página siguiente, indicando a continuación las principales operaciones a realizar, así como su fundamento analítico.

- **Identificación de  $\text{Na}^+$** . La primera operación consistirá en identificar el ión  $\text{Na}^+$ , ya que se va a introducir inmediatamente en la precipitación con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

- **Precipitación (tratamiento) con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M**. En estas separaciones juega un papel importante la concentración de la disolución de carbonato sódico. Si se utiliza una disolución muy concentrada tiene lugar la solubilización de determinados hidróxidos anfóteros ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) o la formación de carbonatos dobles, y solubles de sodio y otros cationes ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), circunstancias que complicarían el análisis del grupo primero, en el que se tendría un excesivo número de iones. Si, por el contrario, la disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fuese muy diluida, quedarían precipitados algunos aniones que posteriormente perturbarían la separación o reconocimiento de ciertos cationes. Por todo ello, en primer lugar se neutraliza el problema con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (incluso en estado sólido) y después se añaden unos 3 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M, hirviendo y reponiendo el volumen perdido con disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M.

- **Identificación de  $\text{NH}_4^+$** . Se lleva a cabo en los vapores desprendidos al hervir la disolución anterior:



- **Identificar en porciones independientes los iones del grupo 1º:**  $\text{CrO}_4^{2-}$  (color amarillo), As y K.

# MARCHA ANALITICA DEL $\text{Na}_2\text{CO}_3$

## [Problema preparado]

Tratar con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M. Hervir. Centrifugar

**Precipitado:** Grupos 2° al 6°  
carbonatos, hidróxidos, ácidos  
insolubles, elementos metálicos  
+  $\text{HNO}_3$  conc. Hervir. Diluir  
**Disolución:** Grupo 1°  
 $\text{CrO}_4^{2-}$ - $\text{AsO}_4^{3-}$ - $\text{AsO}_2^-$ - $\text{K}^+$ +ANIONES  
Identificar **Cr, As, K**

**Precipitado:** Grupo 2°  
 $[\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ Sb}_2\text{O}_5 \text{ H}_2\text{SnO}_3]$   
Disolver con  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$   
Identificar **Sb y Sn**

**Precipitado:** Grupo 3°  
 $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{PbCl}_2)$   
(Grupo 1° marcha del  $\text{H}_2\text{S}$ )

**Disolución:** Grupos 3° al 6°  
+  $\text{HCl}$  2M

**Disolución:** Grupos 4° al 6°  
+  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**Precipitado:** Grupo 4°  
 $[(\text{CaSO}_4) \text{ PbSO}_4 \text{ SrSO}_4 \text{ BaSO}_4]$

+  $\text{H}_2\text{O}$  fría

**Precipitado:**  $\text{PbSO}_4$   $\text{SrSO}_4$   $\text{BaSO}_4$   
+ AEDT (pH=4.5)

**Disolución:**  $\text{Ca}^{2+}$   
Identificar **Ca**

**Residuo:**  $\text{SrSO}_4$   $\text{BaSO}_4$   
+ AEDT (pH=5.2)

**Disolución:**  $\text{PbY}^{2-}$   
Identificar **Pb**

**Residuo:**  $\text{BaSO}_4$  **Disolución:**  $\text{SrY}^{2-}$   
Disolver en AEDT amoniacal Identificar **Sr**  
Identificar **Ba**

**Precipitado:** Grupo 5°  
Hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Bi}^{3+}$   
Disolver en  $\text{HCl}$   
Identificar **Fe, Cr, Al, Bi**

**Disolución:** Grupo 6°  
 $\text{Mn}^{2+}$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$   
Complejos amoniacales de  
 $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$   
 $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$   
Identificar **Cu, Co, Ni**  
**Cd, Hg, Mn, Ca y Mg**

+  $\text{NH}_3$  +  $\text{NH}_4\text{Cl}$

**Disolución:** Grupos 5° y 6°

### Grupos 2°-6°

- **Secar** el precipitado al baño maría, después de lavado, conteniendo los iones de los grupos 2° al 6°.
- **Tratar el precipitado con  $\text{HNO}_3$**  concentrado y calentar a ebullición hasta llegar *casi a sequedad*. En este tratamiento el precipitado de antimonio se transforma, en principio, en mezcla de los ácidos ortoantimonioso ( $\text{H}_3\text{SbO}_3$ ) y ortoantimónico ( $\text{H}_3\text{SbO}_4$ ), que por ebullición con ácido nítrico se deshidratan parcialmente. Por su parte, el precipitado de estaño se transforma en ácido metaestánnico ( $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ). No conviene llegar a sequedad completa para evitar la precipitación de diversas sales básicas, principalmente de hierro, cobre o bismuto, muy insolubles.
- **Diluir con agua**. Esta operación es necesaria porque los nitratos de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  son insolubles en el ácido nítrico concentrado, por lo que pueden aparecer al concentrar la disolución, pero se disuelven al diluir con agua.
- **Centrifugar** para separar el Grupo 2° y **disolver** en  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ .
  - **Identificar** en porciones independientes antimonio y estaño.

### Grupos 3°-6°

- **Tratar con  $\text{HCl}$  2 M**. Con este tratamiento precipitan los iones del grupo 3°, que corresponde con el grupo primero de la clásica marcha analítica del  $\text{H}_2\text{S}$ , y cuyas operaciones correspondientes ya se comentaron. (La presencia de  $\text{Hg}_2^{2+}$  es problemática, ya que, aún cuando la muestra original contuviera esta especie, al tratar con carbonato sódico en el grupo primero, se habría dismutado en  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Hg}$ .)

### Grupos 4°-6°

- **Tratar con sulfato amónico**. Precipitan los sulfatos de  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (parcialmente) y  $\text{Pb}^{2+}$ . Debido a las pequeñas diferencias de solubilidad existen dificultades para la separación de estas especies, por lo que se han propuesto numerosos esquemas, ninguno plenamente satisfactorio.
- **Tratar con agua fría** para disolver el  $\text{CaSO}_4$  e identificar  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución.

- **Disolución selectiva** de los otros tres sulfatos con AEDT. El fundamento de esta disolución reside en los valores de los productos de solubilidad de los sulfatos y de las constantes de estabilidad de los complejos con AEDT:

$pK_s$	$\log K_f$
$PbSO_4 = 7.6$	$PbY^{2-} = 18.3$
$SrSO_4 = 6.5$	$SrY^{2-} = 8.6$
$BaSO_4 = 10$	$BaY^{2-} = 7.8$

A la vista de estos valores, el  $PbSO_4$  debe disolverse más fácilmente, al formar un complejo más estable. De hecho, a pH 4.5 tiene lugar su disolución. Por su parte, el  $SrSO_4$  necesita un pH comprendido entre 5 y 5.9, y el  $BaSO_4$  solo se disuelve en medio alcalino.

### Grupos 5° y 6°

- **Tratar con  $NH_3/NH_4Cl$ .** Con este tratamiento se obtiene un precipitado de hidróxidos de  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Bi^{3+}$  (Grupo 5°), mientras que en la disolución permanecen aquellos iones que forman complejos amoniacales ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ), además de  $Mn^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  (no precipitan los hidróxidos porque el exceso de sales amónicas rebaja la concentración de  $OH^-$ ) y  $Hg^{2+}$  (la sal amidomercúrica,  $NH_2HgCl$ , se disuelve por el exceso de  $NH_4Cl$ ).

### Grupo 5°.

- **Disolver en HCl 2 M e identificar** en porciones independientes  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Bi^{3+}$ .

### Grupo 6°.

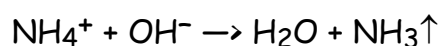
- **Reconocer** en porciones independientes y en el orden siguiente:  $Mn^{2+}$  (por oxidación a  $MnO_4^-$ ). Hay que reconocerlo en primer lugar porque su presencia interfiere en la identificación de  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . Si la identificación es positiva, es necesario separarlo oxidándolo a  $MnO_2 \downarrow$  con  $H_2O_2$ ),  $Cu^{2+}$  (con dietilditiocarbamato o con cuprón),  $Co^{2+}$  (con AEDT),  $Ni^{2+}$  (con dimetilglioxima),  $Hg^{2+}$  (con ditizona),  $Cd^{2+}$  (con sulfuro),  $Zn^{2+}$  (con mercuritiocianato y  $Cu^{2+}$ ) y  $Mg^{2+}$  (con amarillo de titanio).

## REACCIONES PARA LA IDENTIFICACION DE CATIONES

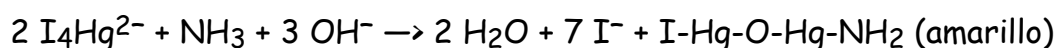
Se indican seguidamente algunas reacciones que se han considerado más características para la identificación de los principales cationes en disolución.

### Amonio: $\text{NH}_4^+$

Cuando se calienta una sal amónica en medio alcalino, se desprende **amoniaco**, según la reacción:



El amoniaco desprendido se puede detectar por su carácter básico (con papel indicador de pH) o mediante el reactivo de Nessler:

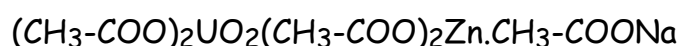


**Procedimiento:** A 1 ml del problema en tubo de ensayo, se añade NaOH 2 M en ligero exceso y se calienta suavemente. Se coloca en la boca del tubo un trozo de papel indicador de pH o una tira de papel de filtro impregnado con el reactivo de Nessler (disolución de tetrayodomercuriato (II) de potasio en medio alcalino). Color azul en el primer caso y amarillo en el segundo indican amonio.

**Sensibilidad y selectividad:** Con el reactivo de Nessler la reacción es muy sensible y se emplea para el reconocimiento de amonio o sales amónicas en ensayos de potabilidad de aguas. Interfieren las sustancias que originan amoniaco con álcalis:  $\text{CN}^-$  (por ebullición prolongada), nitruros, cianamidas y amidas.

### Sodio: $\text{Na}^+$

Con **acetato de uranilo y cinc** (reactivo de Kolthoff) se forma un precipitado amarillo cristalino de un acetato triple, cuya fórmula es:



**Procedimiento:** Sobre un portaobjetos se deposita una gota del problema y se evapora cuidadosamente a sequedad. A continuación se añade al residuo una gota del reactivo (disolución saturada de acetato

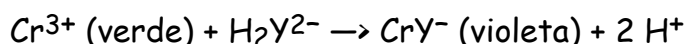
*de uranilo y cinc en medio acético 1 M) y se observa al microscopio. Cristales octaédricos indican sodio.*

**Sensibilidad y selectividad:** La reacción es sensible. La sensibilidad de la reacción aumenta operando sobre papel de filtro y observando a la luz ultravioleta (fluorescencia amarillo verdosa). Interfieren  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , fosfatos y arseniatos.

Los compuestos de sodio se caracterizan porque dan a **la llama color amarillo**, si bien, la reacción tiene el inconveniente de su excesiva sensibilidad, por lo que trazas del elemento dan reacción positiva.

### Cromo (III)

Con la sal disódica del **AEDT**, en medio no muy ácido y en caliente, el  $\text{Cr(III)}$  forma el complejo  $\text{CrY}^-$ , de color violeta:

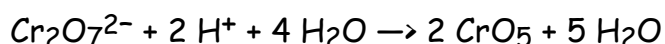


**Procedimiento:** *A tres gotas del problema se añaden seis de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  al 5 %, un poco de  $\text{NaF}$  y se calienta ligeramente (baño de agua). Color violeta que se intensifica con el tiempo.*

**Sensibilidad y selectividad:** Reacción sensible. Interfieren los iones fuertemente coloreados (permanganato, dicromato,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc.) y el  $\text{Co(III)}$ , que forma un quelato con AEDT del mismo color que el de cromo. El  $\text{F}^-$  elimina la interferencia del  $\text{Fe(III)}$ .

### Cromo (VI)

El cromo (VI) reacciona con  **$\text{H}_2\text{O}_2$**  en medio ácido, originando un pentóxido de cromo. Este compuesto es de color azul intenso y puede extraerse en éter o en alcohol amílico:

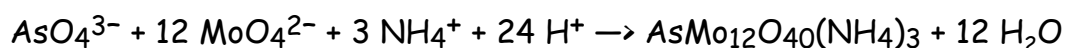


**Procedimiento:** *Poner en un tubo de ensayo 2 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M, otras dos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% y 1 ml de éter o de alcohol amílico. Añadir ahora gotas del problema, previamente acidulado y frío. Color azul en la capa orgánica indica cromo.*

**Sensibilidad y selectividad:** La reacción es sensible y prácticamente específica.

### Arsénico (III) y (V)

El **molibdato amónico** reacciona con *arseniato*, en presencia de ácido nítrico concentrado y a ebullición para originar un precipitado amarillo cristalino, de arsenomolibdato amónico:



El molibdeno del precipitado tiene exaltado su poder oxidante (como ocurre en los heteropoliácidos del mismo y sus sales) y es capaz de oxidar a ciertos reactivos orgánicos como la bencidina a su forma azul, reduciéndose él a su vez a "azul de molibdeno" <sup>\*</sup>.

**Procedimiento:** *A 1 ml del problema se le añade otro ml de ácido nítrico concentrado, hirviendo hasta reducir el volumen a la mitad. Si aparece algún precipitado se separa por centrifugación. Añadir ahora un poco de nitrato amónico, calentar a ebullición y un volumen igual del reactivo. Precipitado amarillo fino indica arsénico, que puede confirmarse tomando un poco del precipitado previamente lavado, poniéndolo encima de un trozo de papel de filtro y añadiendo una gota de disolución acética de bencidina, neutralizando a los valores de amoniaco. Color azul confirma el arsénico.*

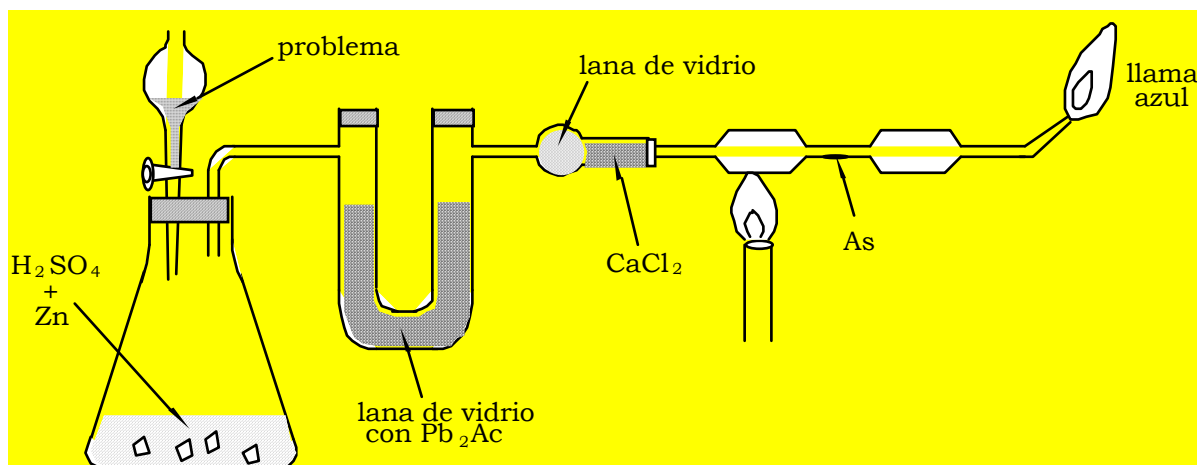
**Selectividad.** Los fosfatos originan la misma reacción, aunque en presencia de abundante ácido tartárico se evita su precipitación. Los silicatos originan color amarillo (no precipitado).

También puede identificarse arsénico por **reducción a arsina**. Los reductores fuertes, como el cinc o el aluminio reducen los compuestos de arsénico a arsina,  $\text{AsH}_3$ , gaseosa, que se identifica por sus propiedades: combustión con llama de color azul, depósitos de arsénico elemental, reacción con  $\text{Ag}^+$ , etc.

El ensayo, descrito por Marsh, se lleva a cabo en un dispositivo como el representado en la Figura 12.3.

---

<sup>\*</sup> El "azul de molibdeno" está constituido por mezcla de Mo(VI) y Mo(V).



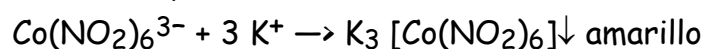
*Figura 12.3. Ensayo de Marsh*

En presencia de arsénico la llama de hidrógeno adquiere color azul y se detecta olor aliáceo. Calentando fuertemente las partes anchas del tubo, la arsina se descompone depositando arsénico elemental en los estrangulamientos y partes frías del tubo, en forma de anillos o espejos pardo-negruzcos.

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es sensible. Se emplea frecuentemente en investigaciones toxicológicas cuando se trata de identificar pequeñas cantidades de arsénico. La fosfina y la estibina, que se liberan cuando existen compuestos de fósforo o antimonio, producen las mismas reacciones.

### Potasio: $K^+$

Con hexanitrocobaltato (III) (**cobaltinitrito**) origina un precipitado amarillo de cobaltinitrito potásico:



**Procedimiento:** En un microtubo, a una gota de problema, en medio ácido o ligeramente acético, añadir una gota de disolución de AEDT y cuatro gotas del reactivo (cobaltinitrito sódico en medio acético) recientemente preparado. Agitar. Precipitado amarillo cristalino, indica potasio.

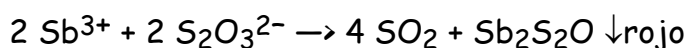
**Sensibilidad y selectividad.** Reacción sensible. El  $NH_4^+$  da la misma reacción, por lo cual debe eliminarse previamente por ebullición en medio alcalino hasta que los valores desprendidos den negativa la reacción con el reactivo de Nessler.



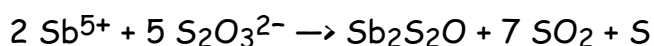
Los compuestos de potasio comunican a la **llama color violeta**. Las sales sódicas impiden la apreciación de este color, debido a su color amarillo, pero esta interferencia puede eliminarse observando la llama a través de un vidrio de color azul.

### Antimonio (III) y (V)

Con **tiosulfato sódico** sólido, en medio ligeramente ácido, precipita oxisulfuro de antimonio,  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$  rojo



El antimonio pentavalente se reduce a trivalente por el propio tiosulfato:



**Procedimiento:** A cinco gotas de disolución del problema a pH 4.5, se adiciona un volumen igual de AEDT al 5 % y alrededor de medio gramo de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , calentando a ebullición. Un precipitado rojo naranja confirma antimonio.

**Selectividad:** En presencia de AEDT a un pH entre 4 y 5 el ensayo es prácticamente específico. (La acción del AEDT es doblemente beneficiosa: por una parte, forma complejos lo suficientemente estables con aquellos cationes que puedan interferir, tales como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , etc. y por otra, la sal  $\text{Na}_2\text{-AEDT}$  proporciona un pH de 4.5, óptimo para la precipitación del oxisulfuro).

### Estaño (II) y (IV)

Los compuestos de estaño, sólidos o disueltos, originan **luminiscencia azul** característica cuando se calientan, sometidos a la acción del hidrógeno nascente, sobre la llama del mechero de gas. Al parecer la luminiscencia se debe a la reacción:



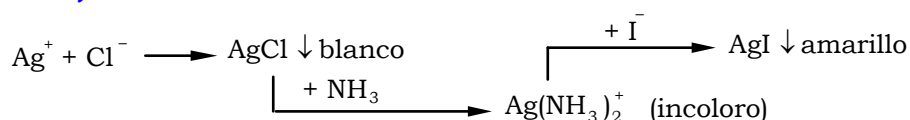
**Procedimiento:** Poner en una capsulita de procelana unas gotas del problema, o unos trocitos del compuesto sólido; añadir  $\text{HCl}$  concentrado

**Sensibilidad y selectividad.** El ensayo es poco sensible ( $pD=3.7$ ), pero es prácticamente específico. Únicamente las sales de cobre pueden perturbar por el color verde azulado que comunican a la llama.

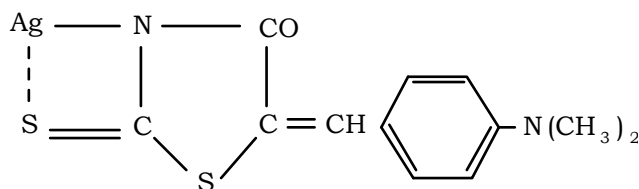
$$\begin{aligned} \text{Sn}^{4+} + \text{Fe} &\rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \\ \text{Sn}^{2+} + 2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^{-} &\rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow \text{blanco} + \text{Sn}^{4+} \\ \text{Sn}^{2+} + \text{Hg}^{2+} &\rightarrow \text{Hg}^0 \downarrow \text{negro} + \text{Sn}^{4+} \end{aligned}$$

**Plata:  $\text{Ag}^+$**

**Sensibilidad y selectividad.** El ensayo es poco sensible y selectivo, si bien puede convertirse en específico tratando el precipitado con amoníaco y añadiendo a la disolución amoniacal un ácido o un yoduro. En el primer caso reprecipitará  $\text{AgCl}$  y en el segundo se formará  $\text{AgI}$  (↓amarillo).



Con **rodanina** (p-dimetil-amino-benciliden-rodanina), en medio débilmente nítrico, el catión  $\text{Ag}^+$  forma un complejo de color rojo:



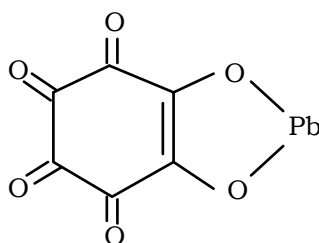
**Procedimiento:** Sobre un trozo de papel de filtro se pone una gota del reactivo y otra del problema en medio débilmente nítrico. Precipitado o color rojo violeta confirma plata.

**Sensibilidad y selectividad.** Reacción muy sensible. Interfieren  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Au}^{3+}$ , si bien, muchas interferencias pueden evitarse por tratamiento previo con KCN.

### Plomo: $\text{Pb}^{2+}$

El **cromato** puede utilizarse para identificar  $\text{Pb}^{2+}$  por formación de precipitado amarillo de  $\text{PbCrO}_4$ , insoluble en acético.

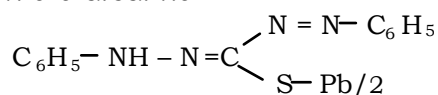
Con **rodizonato** se origina precipitado de color rojo en medio débilmente ácido



**Procedimiento:** Sobre un trozo de papel de filtro, poner una gota del problema, y otra del reactivo. En presencia de  $\text{Pb}^{2+}$  se origina una mancha azul violeta, que cambia a rojo al añadir una gota de disolución tampón ácida.

**Sensibilidad y selectividad.** Reacción muy sensible ( $\text{pD}=5.7$ ). A pH 3 interfieren  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .

La **ditizona** (difeniltiocarbazona) origina con  $\text{Pb}^{2+}$  un precipitado de color rojo en medio neutro o alcalino:



Este complejo es soluble en tetracloruro de carbono, por lo que la disolución del reactivo en este disolvente cambia su color verde por el rojo en presencia de plomo.

**Procedimiento:** *En un microtubo de ensayo, agitar fuertemente una gota del problema con otra de ditizona disuelta en tetracloruro de carbono. Color rojo en la fase orgánica confirma  $Pb^{2+}$ .*

**Sensibilidad y selectividad.** Reacción muy sensible. Numerosos cationes reaccionan con la ditizona:  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , pero la interferencia se puede evitar con KCN.

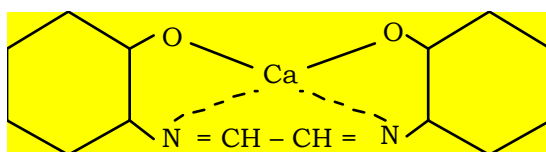
### Calcio: $Ca^{2+}$

Con **oxalato**, en medio débilmente ácido origina un precipitado blanco del correspondiente oxalato. Los cationes susceptibles de precipitar como hidróxidos u oxalatos se mantienen en disolución con AEDT, y un exceso de  $Al^{3+}$  impide la formación del complejo Ca-AEDT.

**Procedimiento:** *A una gota del problema, añadir una gota de AEDT, una gota de nitrato de aluminio, cuatro gotas de tampón acético de pH 4 y dos gotas de oxalato. Calentar 5 minutos al baño maría.*

**Sensibilidad y selectividad.** Ensayo poco sensible. El  $Sr^{2+}$  y el  $Ba^{2+}$  dan la misma reacción. Para evitar su interferencia, previamente se precipitan como sulfatos en medio ácido, de forma que la mayor parte del calcio permanezca en disolución. Sobre el líquido sobrenadante se lleva a cabo la reacción con oxalato.

Cuando se trata de identificar **pequeñas cantidades** de calcio un reactivo idóneo es el glioxal-bis (2 hidroxianil), el cual forma con  $Ca^{2+}$  un precipitado rojo en medio alcalino, extraíble en cloroformo al que colorea de rojo:



**Procedimiento:** A una gota del problema, neutro o débilmente ácido, se añaden, por este orden: cuatro gotas del reactivo (disolución saturada en etanol), una gota de cianuro alcalino, otra de carbonato sódico y tres o cuatro gotas de cloroformo. Agitar y dejar reposar. Color rojo en la capa orgánica indica calcio.

**Sensibilidad y selectividad.** Ensayo muy sensible. Operando en las condiciones mencionadas la reacción es prácticamente específica.

Asimismo, los compuestos de calcio, y especialmente los cloruros, comunican a la **llama color rojo ladrillo**.

### Bario: $\text{Ba}^{2+}$

El **cromato** origina con  $\text{Ba}^{2+}$  en medio tampón acético un precipitado de color amarillo. Los iones que puedan precipitar como hidróxidos a ese pH se mantienen en disolución con AEDT, y un exceso de  $\text{Mg}^{2+}$  impide la formación del complejo Ba-AEDT.

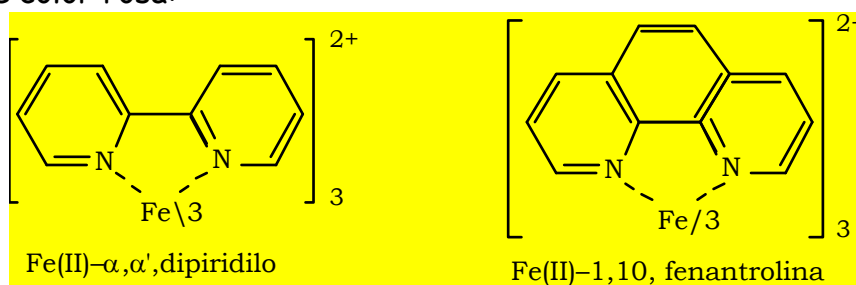
**Procedimiento:** En un microtubo, poner una gota de problema y dos gotas de AEDT. Dejar 15 segundos al baño maría. Añadir una gota de cloruro magnésico, cuatro gotas de acetato amónico y dos gotas de cromato potásico. Dejar 1 ó 2 minutos al baño maría.

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción no es demasiado sensible, pero es prácticamente específica en las condiciones indicadas.

Los compuestos de bario comunican **color verde a la llama**, más persistente que los colores observados con otros alcalinotérreos.

### Hierro (II)

Con  $\alpha$ - $\alpha'$  **dipiridilo** o con **1,10-fenantrolina** el  $\text{Fe}^{2+}$  origina complejos solubles de color rosa:



**Procedimiento:** Poner en una placa de gotas una gota del problema, débilmente ácido y otra del reactivo. Color rosa indica  $\text{Fe}^{2+}$ . El hierro férrico se puede reducir con sulfito o con hidroxilamina.

**Sensibilidad y selectividad.** Ensayos muy sensibles ( $\text{pD}=6$ ) y específicos. La reacción es muy buena para la identificación de hierro en aguas o impurezas del mismo en distintos materiales.

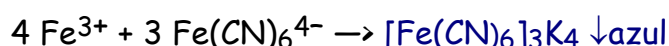
### Hierro (III)

Los iones férricos originan con **tiocianato** en medio ácido un color rojo intenso de complejos  $\text{Fe}^{3+}\text{-SCN}^-$ , extraíbles en éter.

**Procedimiento:** A medio mililitro del problema, ácido, añadir gotas del reactivo y agitar. Color rojo intenso indica la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Sensibilidad y selectividad.** Reacción sensible pero poco selectiva. Los oxidantes fuertes destruyen el reactivo.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  forman también complejos coloreados solubles en éter. Los fluoruros forman complejos incoloros con  $\text{Fe}^{3+}$ , más estables que los formados con tiocianato.

Con **ferrocianuro potásico** (hexacianoferrato (II) de potasio) el  $\text{Fe}^{3+}$  produce un precipitado de color azul intenso, de ferrocianuro férrico:



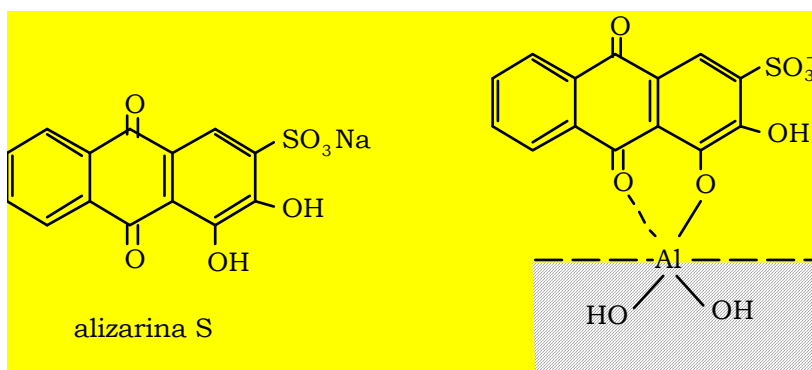
El precipitado se disuelve en ácido oxálico originando color azul (tintas).

**Procedimiento:** En una placa de gotas, poner una gota del problema y otra del reactivo. Precipitado azul indica  $\text{Fe}^{3+}$ . Si el hierro es ferroso, se oxida previamente con un cristal de persulfato potásico.

**Sensibilidad y selectividad.** El ensayo es poco sensible y nada selectivo, pues numerosos cationes precipitan con ferrocianuro.

### Aluminio: $\text{Al}^{3+}$

La **alizarina S** forma con el  $\text{Al}^{3+}$  un compuesto de color rojo. Al parecer, se forma un gel de hidróxido de aluminio en el que los iones  $\text{Al}^{3+}$  situados en la superficie del sólido se unen al reactivo por un proceso de adsorción, que puede representarse así:



**Procedimiento:** En un trozo de papel de filtro, poner una gota del problema, otra del reactivo y exponer la mancha a los vapores de amoníaco. Se produce color violeta debido al propio reactivo. Lavar ahora la mancha con ácido acético muy diluido, con lo que en presencia de  $\text{Al}^{3+}$  el color de la mancha cambia a color rojo ladrillo.

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es muy sensible ( $\text{pD}=5$ ), pero muy poco selectiva.

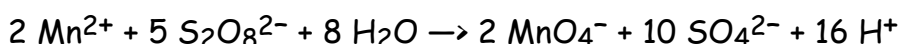
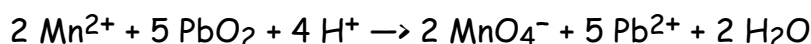
La **morina** (pentahidroxiflavona) reacciona con  $\text{Al}^{3+}$  para formar un compuesto que presenta una intensa fluorescencia verde, y cuya estructura es desconocida.

**Procedimiento:** A dos gotas del problema, añadir acético hasta acidez y otras dos gotas de morina (disolución al 0.02 % en etanol). Fluorescencia verde a la luz diurna y más acentuada a la ultravioleta indica aluminio.

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es muy sensible y bastante selectiva. En presencia de abundante fluoruro puede ser negativo el ensayo.

## Manganeso (II)

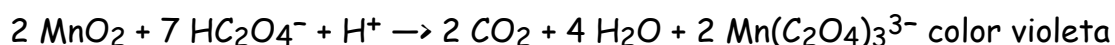
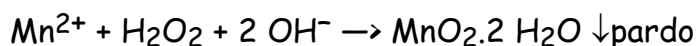
El manganeso(II) puede identificarse por **oxidación a permanganato**. La reacción se efectúa en medio ácido con bismutato sódico, bióxido de plomo o persulfato, en presencia de  $\text{Ag}^+$  como catalizador en este último caso.



**Procedimiento (con  $\text{NaBiO}_3$ ):** *A unas gotas del problema en medio nítrico, se añade un poco de bismutato sólido y se agita, dejando sedimentar el bismutato no disuelto. En presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  el líquido sobrenadante es de color violeta. La prueba debe efectuarse en frío.*

**Sensibilidad y selectividad.** En general, estas reacciones de oxidación a permanganato son bastante sensibles y suficientemente selectivas. Interfieren reductores fuertes y abundancia de cloruro.

También puede identificarse por **oxidación a  $\text{MnO}_2$**  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en caliente y posterior disolución del precipitado en bioxalato potásico, para formar el complejo de color violeta  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .



**Procedimiento:** *Tomar unas gotas del problema, añadir  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3 % y calentar. Si en el problema hay  $\text{Mn}^{2+}$ , se produce un precipitado pardo. Centrifugar, lavar el precipitado con agua caliente y añadir medio mililitro de disolución saturada de bioxalato potásico. Agitar y dejar estar sin calentar. Lentamente el precipitado de  $\text{MnO}_2$  se disuelve originando color violeta.*

**Selectividad.** La reacción es específica si se realiza para identificar manganeso en el grupo VI de la marcha analítica del carbonato.



## Cobre (II)

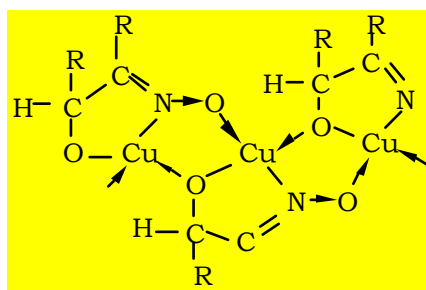
El **color azul del complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$**  se utiliza a veces para la identificación del catión, si bien la reacción es poco sensible y el  $\text{Ni}^{2+}$  forma un complejo de color similar. Más sensibles y selectivas son las dos reacciones siguientes:

Cuando el **mercuritiocianato**,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  actúa sobre una mezcla de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  con predominio de este último, el  $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Zn}$  induce la precipitación del correspondiente mercuritiocianato de cobre anhidro, de color negro-violeta.

**Procedimiento:** En placa de gotas, poner una gota del problema, que no contenga mucho cobre, diluyendo si es necesario, otra gota de sulfato de cinc (10 %) y dos del reactivo (disolución de mercuritiocianato amónico). Agitar con una varilla. Precipitado violeta indica cobre.

**Sensibilidad y selectividad.** El ensayo es sensible y bastante selectivo. Interfiere  $\text{Co}^{2+}$ , que origina un precipitado azul. La interferencia del  $\text{Fe}^{3+}$ , que produce color rojo de  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$  se evita en presencia de fluoruro (formación de complejo fluorurado de  $\text{Fe}^{3+}$ , incoloro)

El **cuprón** ( $\alpha$ -benzoinoxima) origina con el  $\text{Cu}^{2+}$  en medio neutro o débilmente ácido un precipitado amorfo de color verde. Parece que el compuesto formado tiene una estructura polimérica en la cual el  $\text{Cu}^{2+}$  está formando quelatos, del tipo siguiente:



**Procedimiento:** Una gota del problema, débilmente ácido se trata, sobre papel de filtro con una gota del reactivo (disolución alcohólica de cuprón al 5 %) y se expone la mancha a los vapores de amoníaco. Color verde indica cobre.

**Sensibilidad y selectividad.** Reacción muy sensible ( $\text{pD}=5.7$ ). La interferencia de los cationes que forman hidróxidos coloreados con

amoniaco se evita adicionando, antes que el reactivo, una gota de tartrato.

## Cobalto (II)

El cobalto (II) reacciona con **tiocianato** amónico o potásico en disolución concentrada para formar el complejo  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  de color azul intenso, extraíble en alcohol amílico.

**Procedimiento:** Poner en un tubo de ensayo unas gotas del problema, neutro o alcalino, añadir un poco de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  sólido y un volumen igual de alcohol amílico. Color azul intenso en la capa orgánica, indica cobalto.

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es muy sensible, pero muy poco selectiva, ya que interfieren numerosos cationes. De todas formas, si se trata de identificar el cobalto a lo largo de la marcha analítica del  $\text{H}_2\text{S}$ , solo interfiere el  $\text{Fe}^{3+}$  (color rojo con tiocianato), cuya perturbación se elimina con fluoruro.

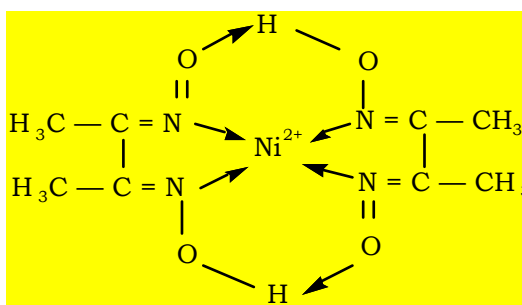
El **mercuritiocianato amónico y el  $\text{Zn}^{2+}$**  forman con el  $\text{Co}^{2+}$  un precipitado cristalino de color azul claro, cuya composición es:  $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Co}.\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Zn}$ .

**Procedimiento:** Poner dos gotas del problema, no muy ácido en una placa de ensayos, otra de sulfato de cinc y dos del reactivo. Agitar con una varilla. Precipitado azul claro indica cobalto.

**Sensibilidad y selectividad.** El ensayo es sensible. Ver selectividad de la reacción análoga para el  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Níquel(II)

La **dimetilglioxima**, así como otras muchas  $\alpha$ -dioximas, origina precipitado de color rojo con el  $\text{Ni}^{2+}$  en medio neutro, acético o amoniacal, cuya estructura es:

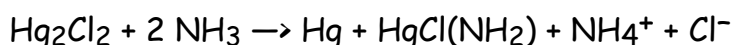


**Procedimiento:** Poner, en un trozo de papel de filtro una gota del problema y otra del reactivo (disolución alcohólica de dimetilglioxima al 1 %), exponiendo la mancha a los valores de amoniacó. La aparición de un círculo de color rojo en el papel indica níquel. La reacción también puede llevarse a cabo en una placa de gotas.

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es sensible y bastante selectiva. El  $\text{Fe}^{2+}$  origina color rojo y el  $\text{Cu}^{2+}$  forma un complejo soluble de color pardo. En presencia de ciertos iones tales como  $\text{Zn}^{2+}$  ó  $\text{Co}^{2+}$  es necesario un exceso de reactivo.

### Mercurio (I)

La precipitación con **cloruro** y dismutación del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  al tratar con amoniacó puede utilizarse para la identificación del  $\text{Hg(I)}$



**Procedimiento:** A unas gotas del problema se añaden otras de  $\text{HCl}$  2 M. Si no hay precipitado, no existe ión mercurioso. Un precipitado blanco puede ser de cloruros de este catión, de plata y de plomo. Centrifugar, descargar el líquido y al precipitado añadir una gota de amoniacó. Color negro inmediato indica mercurio(I).

**Selectividad.** En estas condiciones la reacción es específica.

El **cobre metálico** reduce los compuestos de mercurio (I) y (II) a mercurio elemental, el cual forma rápidamente una amalgama brillante que puede utilizarse para el reconocimiento de los iones del mercurio.

**Procedimiento:** Depositar una gota del problema ácido sobre una lámina de cobre limpia. Esperar unos segundos, lavar con agua y frotar con papel de filtro. Una mancha brillante que desaparece al calentar indica mercurio.

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es poco sensible. Aunque todos los iones que pueden ser reducidos al estado elemental por el cobre originan depósitos negros, Ag, Au, As, Sb, Bi, etc., ninguno de estos precipitados adquiere color blanco brillante al frotar.

## Mercurio (II)

El mercurio (II) produce con **ditizona** (difeniltiocarbazona) en medio ácido un quelato amarillo-naranja extraíble por cloroformo.

**Procedimiento:** *En un microtubo, poner una gota del problema, añadir otra de AEDT, una gota de HCl 0.5 M y dos del reactivo (disolución de 0.1 g por litro en cloroformo). Agitar durante 10 segundos. Coloración amarilla en la capa orgánica indica mercurio(II).*

**Sensibilidad y selectividad.** El ensayo es bastante sensible. Perturban numerosos cationes, pero la adición de AEDT hace la reacción prácticamente específica.

## Cinc (II)

De todos los **sulfuros** insolubles, el único de color blanco es el ZnS, si bien, en la reacción interfieren la práctica totalidad de los iones metálicos, excepto alcalinos y alcalinotérreos.

Con **mercuritiocianato** y **Cu<sup>2+</sup>** los iones Zn<sup>2+</sup> inducen la precipitación del Hg(SCN)<sub>4</sub>Cu anhidro, de color violeta. Como se indicó en la identificación de Cu<sup>2+</sup>, hay que tener especial cuidado en poner una cantidad de Cu<sup>2+</sup> muy pequeña.

**Procedimiento:** *A medio ml del problema, se añade una sola gota de disolución de CuSO<sub>4</sub> al 0.1 %, y a continuación tres o cuatro gotas de disolución de Hg(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, agitando con una varilla. Precipitado violeta indica Zn<sup>2+</sup>.*

**Sensibilidad y selectividad.** Reacción sensible y bastante selectiva. (Ver interferencias en la identificación de cobre con este reactivo).

## IDENTIFICACION DE ANIONES

La identificación de aniones tiene ciertas características peculiares, tales como presentar propiedades analíticas no tan definidas como las de los cationes, inestabilidad frente a los cambios de acidez, ausencia de reactivos verdaderamente selectivos, etc. Todo ello, unido al gran número de aniones a considerar (no solo los formados por elementos electronegativos, sino por los electropositivos muy ácidos) hace que prácticamente no existan marchas analíticas del mismo tipo que las de cationes. No obstante, se han propuesto algunos esquemas, casi todos los cuales utilizan reactivos generales constituidos por los siguientes cationes:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y alguno más. En general, en la identificación de aniones se concede menos importancia a las separaciones en beneficio de la atención dedicada a los ensayos previos y a las identificaciones directas.

## PREPARACION DEL PROBLEMA PARA LA IDENTIFICACION DE ANIONES

El reconocimiento de aniones, con sus ensayos previos, solo es aplicable a muestras líquidas, exentas de materia orgánica. Por otra parte, aunque actualmente se dispone de reactivos que permiten en muchos casos la identificación del anión directamente del problema original, las llamadas "*disoluciones preparadas*" aún son necesarias para ciertas identificaciones y para la mayoría de los ensayos previos. En realidad, la "disolución preparada" no es más que la disolución del llamado grupo 1º de la marcha analítica de cationes del carbonato sódico.

## ENSAYOS PREVIOS

### Cationes presentes, pH y color

De los **cationes** presentes en una muestra puede deducirse la presencia o ausencia de determinados aniones por las siguientes causas:

- En una muestra soluble no deben existir aquellos aniones que en las condiciones de la misma originen precipitado. Así, por ejemplo, si hay catión  $\text{Ba}^{2+}$  no debe existir el anión  $\text{SO}_4^{2-}$ .

- Determinados aniones no pueden coexistir con cationes si ambos tienen opuestas propiedades redox. Por ejemplo, en medio ácido no pueden coexistir  $I^-$  y  $As(V)$ , ó  $Sn^{2+}$  y  $CrO_4^{2-}$ .

En cuanto al **pH** del medio también pueden hacerse algunas deducciones:

- En medio ácido fuerte no deben existir algunos aniones que se descompongan u originen productos volátiles, como: carbonato, sulfito, tiosulfato, sulfuro, cianuro, nitrito.
- En medio neutro o alcalino son compatibles casi todos los aniones, pero en medio ácido los aniones muy oxidantes no pueden coexistir con los reductores. Así, los aniones cromato, yodato, bromato, clorato y arseniato oxidan a los aniones sulfito, tiosulfato, nitrito, yoduro, sulfuro, etc.

Respecto al **color** de la disolución preparada hay que tener en cuenta que todos los aniones son incoloros, excepto permanganato, cromato, ferro y ferricianuro.

### Ensayos con ácidos

**Acido sulfúrico diluido.** El ensayo se lleva a cabo sobre 1 ml del problema disuelto en un tubo de ensayo, añadiendo poco a poco, gotas de ácido sulfúrico 1 M hasta un ligero exceso. Como resultado del ensayo pueden originarse desprendimientos de gases, cambios de coloración o aparición de precipitados. En la Tabla 12.4. se muestran los resultados de la acción del  $H_2SO_4$  sobre algunos aniones.

### Ensayo de aniones oxidantes

La prueba se realiza sobre la disolución preparada de la siguiente manera:

*"A cinco gotas de la disolución se añaden otras cinco de KI 0.5 M, otras tantas de cloroformo y, poco a poco, gotas de HCl 2 M y se agita. Color rosa o violeta en la capa orgánica indica la presencia de alguno o algunos de los siguientes aniones:  $NO_2^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $BrO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ."*

*Tabla 12.4.*  
*Acción del  $H_2SO_4$  1 M sobre algunos aniones*  
**Gases desprendidos**

<i>Anión</i>	<i>Gas</i>	<i>Características</i>
<b>Carbonato</b>	$CO_2$	Incoloro, inodoro. Enturbia el agua de barita
<b>Sulfito</b>	$SO_2$	Incoloro. Reductor: decolora el $KMnO_4$
<b>Sulfuro</b>	$H_2S$	Incoloro. Olor desagradable. Color negro con papel de acetato de plomo
<b>Nitrito</b>	$NO_2$	Pardo amarillento. Color azul con $I^-$ + almidón.
<b>Cianuro</b>	$HCN$	Incoloro. Olor a almendras amargas. ¡Muy tóxico!!
<b><math>Br^-</math> + oxidante</b> <b><math>BrO_3^-</math> + reductor</b>	$Br_2$	Pardo rojizo. Color rosa con fluoresceína.
<b><math>I^-</math> + oxidante</b> <b><math>IO_3^-</math> + reductor</b>	$I_2$	Violeta. Color azul con almidón.

### Cambios de color

<i>Anión</i>	<i>Color inicial</i>	<i>Color final</i>
<b><math>Br^-</math> + oxidante</b> <b><math>BrO_3^-</math> + reductor</b>	incoloro	pardo rojizo ( $Br_2$ )
<b><math>I^-</math> + oxidante</b> <b><math>IO_3^-</math> + reductor</b>	incoloro	pardo amarillento ( $I_2$ )
<b><math>CrO_4^{2-}</math></b>	amarillo	anaranjado ( $Cr_2O_7^{2-}$ )

### Formación de precipitados

<i>Anión</i>	<i>Precipitado</i>
<b>Silicato</b>	blanco gelatinoso ( $SiO_2 \cdot xH_2O$ )
<b>Volframato</b>	blanco → amarillo en caliente ( $WO_3$ )

## Ensayo de aniones reductores

Se consideran aniones reductores los que decoloran una disolución de permanganato potásico.

*" A cinco gotas de la disolución preparada se añaden otras de  $H_2SO_4$  (1:1) hasta acidez, e inmediatamente, gota a gota, disolución 0.01 N de  $KMnO_4$ . Decoloración del permanganato indica la presencia de aniones reductores".*

En este medio reducen al permanganato los aniones siguientes:  $AsO_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ .

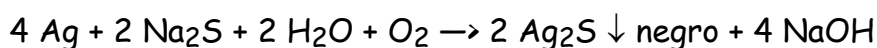
## Ensayo con cationes $Ba^{2+}$ y $Ag^+$

Estos ensayos deben hacerse sobre la disolución preparada, después de haber neutralizado con ácido acético.

- Con ión  $Ba^{2+}$ , en medio neutro precipitan los siguientes aniones:  $CO_3^{2-}$ ,  $BO_2^-$ ,  $F^-$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $AsO_2^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $IO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  y  $S_2O_3^{2-}$ . Si el precipitado que se forma es soluble en HCl, pueden existir todos los aniones citados excepto  $SO_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$  y  $S_2O_3^{2-}$ . El primero porque el  $BaSO_4$  es insoluble en HCl, el silicato porque forma sílice, y el tiosulfato por precipitar azufre.
- Con ión  $Ag^+$ , precipitan prácticamente todos los aniones, excepto:  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$  y  $BrO_3^-$ .

## Reacción del hépar

Las sustancias que contienen azufre en cualquier grado de oxidación, cuando se mezclan con carbonato sódico y polvo de carbón, y se funden sobre carbón, se transforman en sulfuro. Este se identifica poniendo un poco de la masa obtenida sobre una moneda de plata y humedeciendo con una gota de agua. Se observa, en pocos minutos una mancha negra persistente de sulfuro de plata.



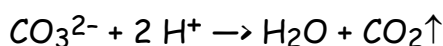


## REACCIONES PARA LA IDENTIFICACION DE ANIONES

Se indican las reacciones más características para identificar algunos aniones frecuentes.

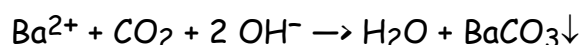
### Carbonato: $\text{CO}_3^{2-}$

El reconocimiento de este anión se basa en **identificar el  $\text{CO}_2$**  desprendido por la acción de los ácidos minerales<sup>\*</sup>



El  $\text{CO}_2$  desprendido se puede detectar con agua de barita (ensayo a) o con fenolftaleína (ensayo b).

**Ensayo a.** Una disolución reciente de agua de barita se enturbia en contacto con  $\text{CO}_2$  por formación de  $\text{BaCO}_3$ .



**Procedimiento:** A medio ml del problema líquido o bien un poco de sólido, en un tubo de ensayo, se añade otro medio ml de  $\text{HCl}$  2 M y se calienta suavemente. Los gases desprendidos se hacen burbujear sobre una disolución reciente de agua de barita (hidróxido bórico saturado) (Figura 124.a.). Enturbiamiento completo indica carbonato".

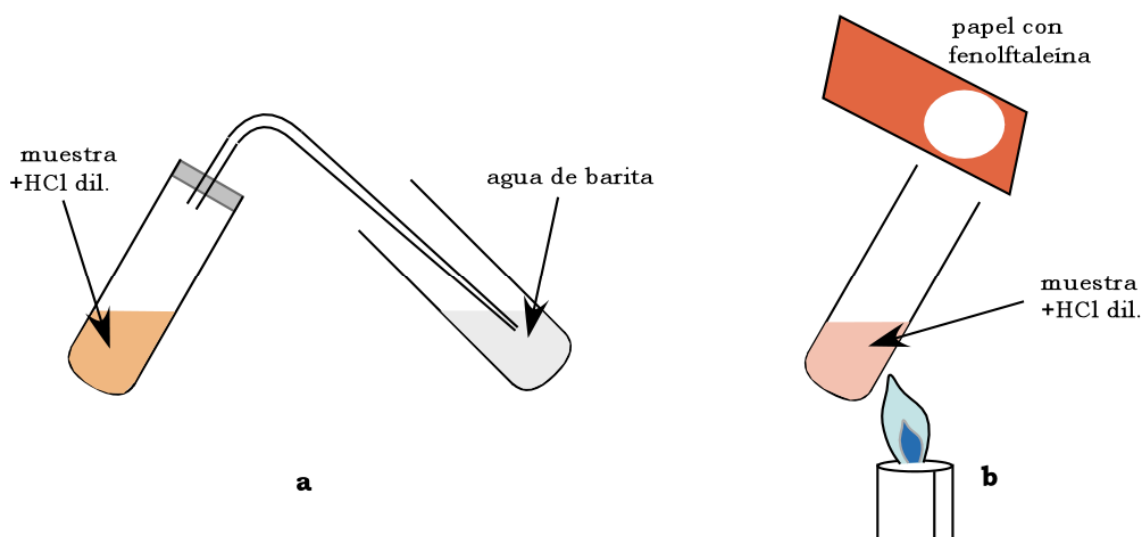
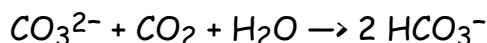


Figura 12.4. Identificación de carbonato.

<sup>\*</sup> Como el carbonato sódico se emplea para obtener la "disolución preparada", el reconocimiento del anión carbonato ha de hacerse directamente del problema original alcalino.

**Selectividad.** Interfieren sulfito y tiosulfato, pues por acción del ácido desprenden  $\text{SO}_2$ , que al llegar al agua de barita precipita  $\text{BaSO}_4$ . En su presencia, se realiza el ensayo hirviendo previamente la disolución problema con unas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Ensayo b.** Se reconoce el  $\text{CO}_2$  por decoloración de una disolución diluida de carbonato sódico, previamente coloreada de rojo violeta con fenolftaleína:

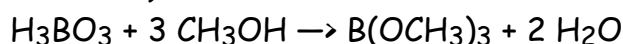


**Procedimiento:** *Se hace llegar el  $\text{CO}_2$  desprendido sobre una tira de papel de filtro humedecido con una disolución alcohólica de fenolftaleína al 0.5 %, que se coloreará de rojo por inmersión en una disolución diluida de carbonato sódico (Figura 12.4.b.). Decoloración indica carbonato.*

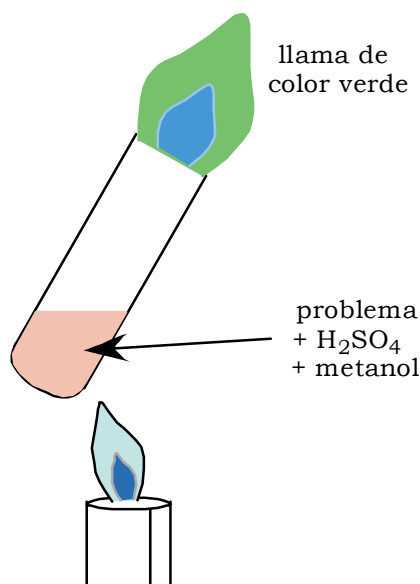
**Selectividad.** Interfieren todos los aniones que liberen gases ácidos, como sulfito, tiosulfato, cianuro, nitrito o sulfuro. La interferencia de tiosulfato, sulfito y sulfuro se evita oxidando previamente con agua oxigenada y la de cianuro tratando con un ligero exceso de nitrato de plata.

### **Borato: $\text{BO}_2^-$**

Se identifica por el **color verde** que comunica a la llama el éster metil bórico formado por reacción con metanol en presencia de ácido sulfúrico (actúa como deshidratante):



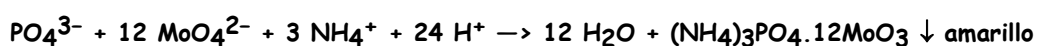
**Procedimiento:** *Mezclar en un tubo de ensayo un poco del problema sólido o residuo de evaporar a sequedad, con 0.5-1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 1-2 ml de metanol. Calentar ligeramente y prender fuego a los vapores de metanol que salen del tubo. En presencia de borato se observa coloración verde en los bordes de la llama*



**Selectividad.** Operando de esta manera no interfieren los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , cuyos cloruros pueden colorear de verde la flama, pero que no son volátiles. El fluoruro perturba por formar  $\text{BF}_4$ . Esta interferencia se elimina si, una vez añadido el ácido sulfúrico concentrado, y antes de añadir el metanol, se calienta hasta desprendimiento de vapores de  $\text{SO}_3$ .

### Fosfato: $\text{PO}_4^{3-}$

Formación de precipitado amarillo cristalino de **fosfomolibdato amónico**:



El molibdato acrecienta su poder oxidante al formar parte de un heteropoliácido, por lo que es capaz de oxidar a la bencidina, reduciéndose a azul de molibdeno.

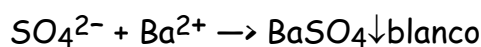
**Procedimiento:** A medio ml del problema se añade ácido nítrico hasta acidez, más un exceso equivalente a un volumen igual de problema neutro, y se hierve persistentemente hasta reducir el volumen a la mitad. Si aparece algún precipitado se separa por centrifugación. Al líquido claro se añade un poco de nitrato amónico sólido y un volumen igual de reactivo nitromolibdico. Calentar. Precipitado amarillo indica fosfato, que puede confirmarse poniendo un poco de precipitado sobre un papel de filtro, añadiendo una gota de bencidina (puede sustituirse

*ésta, que es cancerígena, por la base de Arnold). Mancha azul confirma fosfatos.*

**Selectividad** (ver arseniato). El arseniato produce la misma reacción, si bien el precipitado tarda más en aparecer. El silicato origina color amarillo, pero no precipitado.

### **Sulfato: $\text{SO}_4^{2-}$**

Se reconoce por **precipitación de  $\text{BaSO}_4$** , blanco, insoluble en ácido clorhídrico.

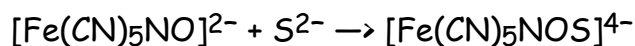


**Procedimiento:** *A medio ml del problema, acidulado con HCl, se añaden gotas de disolución de cloruro, nitrato o acetato de bario. Precipitado blanco, pulverulento, que no desaparece por ebullición, indica sulfato.*

**Selectividad.** La reacción es prácticamente específica (solo seleniato y fluosilicato precipitan en las mismas condiciones). El permanganato es adsorbido fuertemente por el precipitado de  $\text{BaSO}_4$ , quedando teñido de color violeta. El anión se incorpora a la red del sulfato de bario y no es reducido por los reductores habituales (ácido oxálico,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), lo que se aprovecha para hacer más visible el precipitado.

### **Sulfuro: $\text{S}^{2-}$**

El **nitroprusiato** sódico, en medio alcalino, origina con el anión sulfuro una coloración rojo violeta oscura, debida a un complejo en el que el nitroprusiato incorpora un átomo de azufre a su esfera de coordinación:

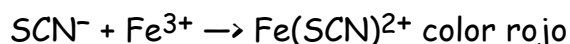
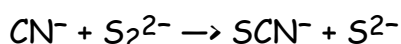


**Procedimiento:** *Disolver unos cristallitos de nitroprusiato sódico en la depresión de una placa de gotas. Añadir dos gotas del problema alcalino o de la disolución preparada. En presencia de sulfuro aparece un color violeta oscuro.*

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es muy sensible ( $\text{pD}=4.7$ ) y prácticamente específica en medio alcalino.

**Cianuro:  $\text{CN}^-$** 

Formación de tiocianato por reacción con compuestos que contienen azufre lábil, como tiosulfato o polisulfuro, e identificación del  $\text{SCN}^-$  formado con  $\text{Fe}^{3+}$ :

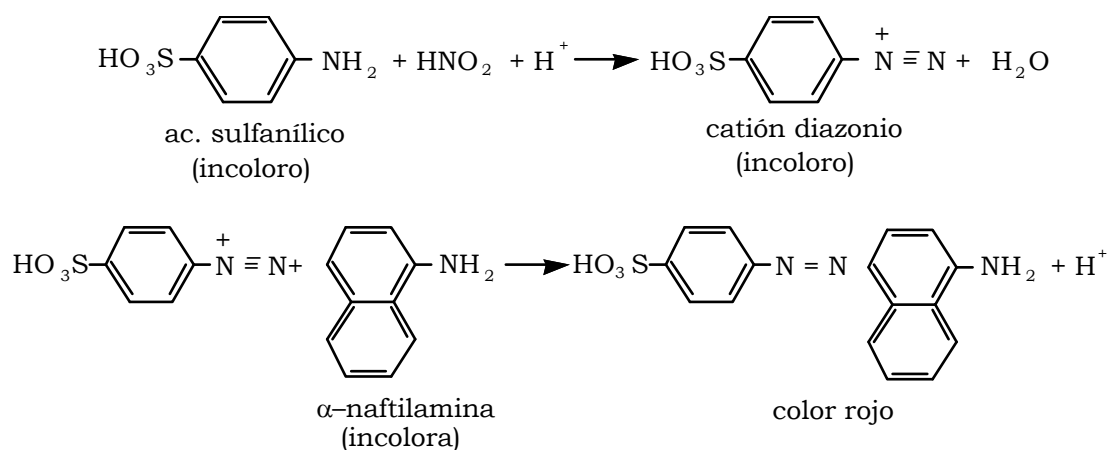


**Procedimiento:** En un microtubo de ensayo, mezclar tres gotas de la disolución problema alcalina, o de la disolución preparada sin neutralizar, y dos de polisulfuro amónico. Calentar hasta que quede un ligero cerco de azufre y después añadir  $\text{HCl}$  2 M hasta acidez y seguir calentando un poco más de tiempo para expulsar el  $\text{H}_2\text{S}$ . Una vez frío, añadir gotas de  $\text{FeCl}_3$  al 1 %. Color rojo intenso indica cianuro.

**Selectividad.** Evidentemente, el  $\text{SCN}^-$  debe estar ausente. La reacción tiene las interferencias indicadas para la identificación de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{SCN}^-$ .

**Nitrito:  $\text{NO}_2^-$** 

Las aminas aromáticas primarias, como el ácido sulfanílico, son diazotadas al estado de sales de diazonio por el nitrito en medio ácido. El catión diazonio formado se condensa con otras aminas aromáticas, como la  $\alpha$ -naftilamina para formar compuestos azoicos intensamente coloreados (**Reacción de Griess**)

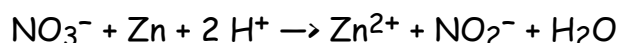


**Procedimiento:** *Poner en una placa de ensayos una gota de la disolución problema, neutra o ligeramente ácida y una gota de cada reactivo. Color rosa indica nitrito.*

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es muy sensible ( $pD=6.7$ ) y prácticamente específica (los oxidantes fuertes,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  etc. destruyen el reactivo). Este ensayo, que es excelente para caracterizar pequeñas cantidades de nitrito (por ejemplo, en aguas), tiene el inconveniente de su excesiva sensibilidad, por lo que debe efectuarse un ensayo paralelo con el agua utilizada en la dilución.

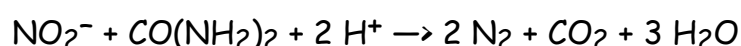
### Nitrato: $NO_3^-$

**Reducción a nitrito** con Zn en medio acético e identificación del  $NO_2^-$  por la reacción de Griess



**Procedimiento:** *Colocar en placa una gota de problema neutro, una gota de cada uno de los reactivos de Griess, una gota de ácido acético 2 M y un poco de cinc en polvo. Agitar. Color rojo en las proximidades del cinc indica nitrato.*

**Selectividad.** Si existe nitrito debe eliminarse previamente, lo cual puede hacerse con urea, que en medio ligeramente ácido y en frío destruye el nitrito:



También puede identificarse el nitrato **por reducción a  $NH_3$  con Zn o Al** en medio alcalino:



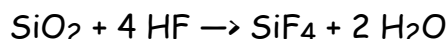
El  $NH_3$  se identifica con el reactivo Nessler o con papel indicador de pH (ver la identificación del catión  $NH_4^+$ ).

**Procedimiento:** *Poner en un microtubo 0.5 ml de disolución, alcalinizar con NaOH y añadir un poco de Zn ó Al en polvo. Colocar en la boca del tubo un trozo de papel de filtro impregnado con el reactivo Nessler o una tira de papel indicador de pH. Reacción positiva indica nitrato.*

**Sensibilidad y selectividad.** Reacción poco sensible, pero muy selectiva. Solo perturba nitrito y cianuro (con NaOH produce  $\text{NH}_3$ ).

### Fluoruro: $\text{F}^-$

Ensayo de **corrosión del vidrio**: En medio sulfúrico concentrado se forma ácido fluorhídrico, el cual corroe las paredes del tubo de ensayo donde se ha efectuado la reacción, por formarse  $\text{SiF}_4$ , volátil:



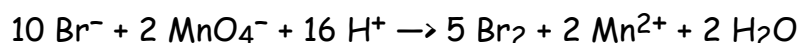
La alteración de la superficie del vidrio, inapreciable a simple vista, se pone de manifiesto porque la mezcla ácida del problema y el reactivo fluye irregularmente sobre la superficie corroída, agrupándose en gotitas, dando la impresión de que el tubo está recubierto de grasa.

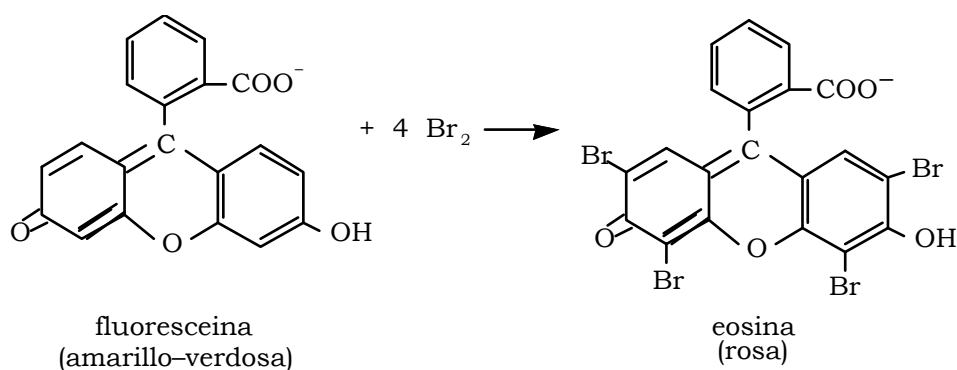
**Procedimiento:** *Poner en un tubo de ensayo 1 ml de mezcla crómica ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sólido y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado) y calentar hasta que el tubo esté bien limpio y el líquido fluya uniformemente por sus paredes. Añadir ahora unas gotas del problema o un poco de sólido y calentar de nuevo sin hervir. Si al inclinar ahora el tubo el líquido fluye de una manera desigual, agrupándose en gotitas, como si el tubo contuviese grasa, existe fluoruro.*

**Sensibilidad y selectividad.** La reacción es sensible y prácticamente específica, si se tiene la precaución de que el líquido no hierva, porque otros ácidos que pueden liberarse por la acción del sulfúrico a ebullición, particularmente el fosfórico, pueden dar reacción débilmente positiva. La presencia de mucho silicato, que sustrae el fluoruro, disminuye la sensibilidad.

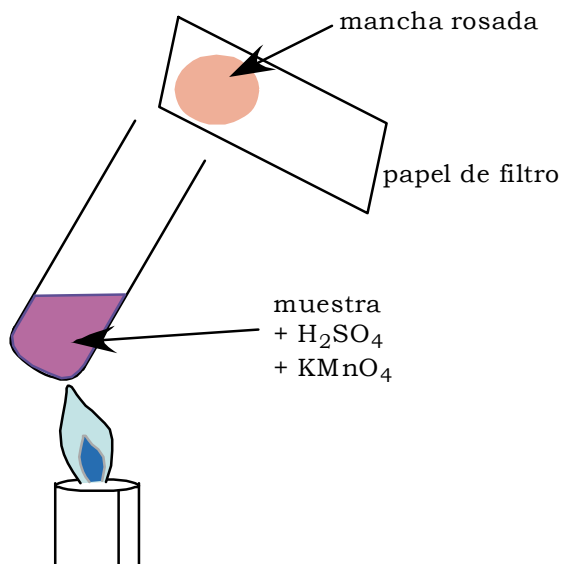
### Bromuro: $\text{Br}^-$

**Oxidación a bromo elemental** por el permanganato potásico en medio ácido sulfúrico y reconocimiento del bromo originado con fluoresceína:





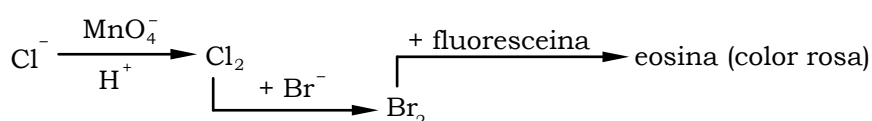
**Procedimiento:** A medio ml del problema original, acidulado con sulfúrico 1 M si es alcalino o se trata de una disolución preparada, se añaden unos cristales de  $\text{KMnO}_4$  y se calienta, procurando que no haya salpicaduras. Recoger los gases sobre papel impregnado de disolución de fluoresceína (0.1 % en etanol al 50 %). Mancha rosada indica bromuro.



**Sensibilidad y selectividad.** Reacción muy sensible. El  $\text{I}_2$  libre origina color pardo con fluoresceína.

### Cloruro: $\text{Cl}^-$

**Oxidación a cloro** con permanganato potásico en medio ácido y reconocimiento del cloro por la reacción con KBr y fluoresceína.



**Procedimiento:** Colocar en un microtubo medio ml de disolución acidulada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M y un poco de  $\text{KMnO}_4$  sólido. Calentar y

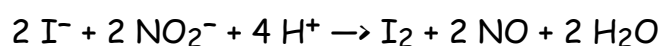


*recoger el  $\text{Cl}_2$  formado sobre papel de filtro impregnado en fluoresceína y  $\text{KBr}$ . Color rosa indica cloruro.*

**Selectividad.** Interfieren  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ , salvo que estén en pequeña proporción. Se los elimina tratando previamente con  $\text{PbO}_2$  en medio acético y evaporando a sequedad.

### Yoduro: $\text{I}^-$

**Oxidación del yoduro** por el nitrito sódico en medio ácido y reconocimiento del yodo formado por el color azul que origina con almidón o por extracción en cloroformo.



**Procedimiento:** *A medio ml del problema ácido (con  $\text{HCl}$ ) se añaden unos cristallitos de nitrito sódico, medio ml de cloroformo y se agita fuertemente. Color violeta en la capa clorofórmica indica yoduro. (Si se utiliza almidón, color azul).*

**Selectividad.** El cloruro y el bromuro no reacciona con nitrito sódico. El tiocianato produce con el nitrito color rojizo, soluble en cloroformo. En este caso, practicar la reacción con almidón, que no es coloreado por el tiocianato.

## ANÁLISIS CUALITATIVO DE ALEACIONES

El análisis cualitativo de sólidos metálicos suele ser menos complicado que el de los no metálicos por las siguientes razones:

- La disolución de la muestra casi siempre tiene lugar en ácidos, sin necesidad de recurrir a disgregaciones.
- Los aniones que pueden reconocerse en la disolución de la muestra son muy pocos (sulfuro, silicato, fosfato, arseniato y pocos más).
- Casi siempre se pueden llevar a cabo reconocimientos directos sin necesidad de separaciones.

Seguidamente se indica la composición de algunas aleaciones corrientes y se muestra un esquema simplificado para el análisis cualitativo de aleaciones no férricas.

*Tabla 12.5*  
*Composición de algunas aleaciones corrientes*

<i>Aleación</i>	<i>Componentes principales</i>	<i>Componentes secundarios</i>
<i>Aceros</i>	Fe, C, W, Cr, Ni, Co, V, (Si, Mn)	Si, P, S, Mn, Al, Ti, B, As, Zn
<i>Aleaciones antimagnéticas</i>	Au, Pt, W, Ni, Mn	Ag, Pd, Rh
<i>Aleaciones dentarias (empastes)</i>	Ag, Sn, Hg, Cu	Ni, Mo, W, Nb
<i>Bronces</i>	Cu, Sn	Zn, Pb, Al, Mn, Ni, P, As, Si
<i>Duraluminio</i>	Al, Cu	Mg, Mn
<i>Latones</i>	Cu, Zn	Pb, Sn, Fe, Ni, Al, P
<i>Plata alemana (alpaca)</i>	Cu, Ni, Zn	
<i>Metal para imanes</i>	Fe, Co, Ni, Al, Cu	Ti, Mn, Si

**ANÁLISIS CUALITATIVO DE ALEACIONES NO FÉRRICAS**

