

## QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

1. Un problema ácido de cationes es incoloro y da los siguientes ensayos independientes:

a). Una porción con NaOH sólido y posterior calefacción desprende vapores que no hacen cambiar de color el papel indicador.

b) A una segunda fracción se le ajusta el pH a 7 y se le añade reactivo de Kolthoff (acetato de uranilo y cinc), apareciendo un precipitado amarillo.

c) El resto del problema se somete a la marcha analítica del carbonato sódico, obteniendo los siguientes resultados:

\* Con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 M aparece un precipitado,  $P_1$ , y una disolución,  $S_1$ , incolora.  $S_1$  no reacciona con cobaltinitrito ni con Zn metálico en medio ácido.

\*  $P_1$  es totalmente soluble en  $\text{HNO}_3$ , dejando una disolución  $S_2$  incolora.  $S_2$  con HCl 2M en frío origina un precipitado  $P_2$ , blanco, totalmente soluble en agua caliente, y una disolución  $S_3$ . El tratamiento de  $S_3$  con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  conduce a  $P_3$  y  $S_4$ .  $P_3$  es insoluble en todos los ácidos minerales.  $S_4$  con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_3$  origina  $P_4$  y  $S_5$ .  $P_4$  es totalmente insoluble en NaOH 2M en exceso.  $S_5$  no reacciona con  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ni con  $\text{H}_2\text{S}$ .

Deducir los cationes presentes en el problema original.

**Res.**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  (de estos dos últimos, uno o ambos)

2. Se trata de identificar los cationes metálicos contenidos en un producto farmacéutico. Para ello, se lleva a cabo un ataque ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ) y sobre la disolución incolora resultante se realizan los siguientes ensayos:

a. Con HCl dil. no aparece precipitado.

b. Al tratar con NaOH aparece un precipitado blanco,  $P_1$  y queda una disolución incolora,  $D_1$ .

c. El precipitado  $P_1$  se disuelve en HCl y si sobre la disolución resultante se hace pasar  $\text{H}_2\text{S}$  aparece un precipitado pardo que no se disuelve en polisulfuro amónico.

d. La disolución  $D_1$  no precipita con  $\text{H}_2\text{S}$ , y si se acidula lentamente con HCl no se observa precipitado ni cambio apreciable en momento alguno. Al tratarla en ese mismo medio con  $\text{H}_2\text{S}$  aparece un precipitado amarillo que se disuelve en polisulfuro amónico.

**Res. Contiene Bi y As. Posibles: Cd, alcalinotérreos, alcalinos,  $\text{NH}_4^+$ .**

3. Un estudiante preparó las siguientes disoluciones:  $\text{CdCl}_2$  0.1M;  $\text{SnCl}_4$  0.1M;  $\text{AgNO}_3$  0.1M;  $\text{FeCl}_3$  0.1M+HCl 0.6M;  $\text{NaCl}$  0.1M+ $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  0.2 M;  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  0.1M+ $\text{SO}_4^{2-}$  0.1M y colocó cada una de ellas en vasos de precipitados sin rotular. En su ausencia, la posición de los vasos fue alterada. Para identificar las disoluciones rotuló los seis vasos con A, B, C, D, E y F, realizando los siguientes ensayos:

**vaso A:** con  $\text{NH}_3$  gota a gota se forma un precipitado oscuro, que se disuelve en exceso, originando una disolución transparente que al tratarla con sulfuro amónico se forma un precipitado negro.

**vaso B:** con  $\text{NH}_3$  5M no se observa reacción aparente, pero con sulfuro amónico se origina un precipitado negro.

**vaso C:** al tratar con sulfuro amónico, gota a gota, se forma un precipitado amarillo que se disuelve en exceso de reactivo dando una disolución incolora.

**vaso D:** con  $\text{NH}_3$  5M, gota a gota, se forma un precipitado blanco que se disuelve en exceso de reactivo dando una disolución incolora.

**vaso E:** con  $\text{AgNO}_3$ , gota a gota, se forma inicialmente un precipitado blanco y posteriormente uno rojo con más reactivo.

**vaso F:** con sulfuro amónico se forma un precipitado blanco-amarillento finamente dividido y por adición posterior de  $\text{NH}_3$  se obtiene un precipitado negro.

Identificar el contenido de cada uno de los vasos.

**Res. vaso A:**  $\text{AgNO}_3$ ; **vaso B:**  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ; **vaso C:**  $\text{SnCl}_4$ ; **vaso D:**  $\text{CdCl}_2$ ; **vaso E:**  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; **vaso F:**  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ .

4. Una muestra sólida contiene dos o más de las siguientes sales:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Tratada con agua, origina un precipitado blanco,  $\text{P}_1$ , y una disolución,  $\text{S}_1$ , verde. El precipitado  $\text{P}_1$  se disuelve totalmente en  $\text{NaOH}$ , y tratando esta disolución con cromato se forma un precipitado amarillo. De la disolución  $\text{S}_1$  se toman dos alícuotas,  $\text{S}_a$  y  $\text{S}_b$ . Si a  $\text{S}_a$  se le añade cobaltinitrito sódico se obtiene un precipitado amarillo.  $\text{S}_b$  con amoníaco no precipita, pero se origina una disolución de color azul. Indicar la composición de los precipitados u disoluciones obtenidas, además de la composición de la muestra.

**Res.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$**

5. Un problema de aniones no da reacción de oxidantes ni de reductores. ¿Qué aniones puede contener?

**Res.**  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$

6. Un problema de cationes, líquido, coloreado, puede contener:  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Se somete a los siguientes ensayos independientes:

- Con amoníaco en exceso origina un precipitado blanco,  $\text{P}_1$ , y una disolución coloreada,  $\text{S}_1$ .  $\text{P}_1$  es totalmente soluble en exceso de  $\text{NaOH}$ .
- Una vez ajustado el medio con  $\text{HCl}$  hasta que la concentración de este ácido sea 0.3 M, se pasa una corriente de  $\text{H}_2\text{S}$ , obteniendo un precipitado de color rojo,  $\text{P}_2$ , y una disolución coloreada,  $\text{S}_2$ . Se ajusta el pH de esta disolución a 9 con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_3$  y se pasa de nuevo corriente de  $\text{H}_2\text{S}$ , obteniendo un precipitado negro,  $\text{P}_3$  y una disolución incolora,  $\text{S}_3$ .
- Con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se forma un precipitado blanco,  $\text{P}_4$ , y una disolución  $\text{S}_4$ .  $\text{P}_4$  es insoluble en todos los ácidos minerales, pero soluble en  $\text{NH}_3$  conc. y AEDT.  $\text{S}_4$  reacciona con  $\text{NaOH}$  en exceso, originando un precipitado negro,  $\text{P}_5$ , y una disolución incolora,  $\text{S}_5$ .  $\text{S}_5$  no reacciona con amoníaco conc. y alizarina S; sin embargo, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dil.,  $\text{CuSO}_4$  y mercuritiocianato amónico origina un precipitado violeta.

Deducir qué cationes contiene el problema

**Res.**  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

7. Se tiene una disolución de aniones que puede contener: carbonato, borato, fluoruro, fosfato, arsenito, cromato, sulfato, sulfuro, cianuro, yoduro y nitrato.

La disolución es incolora, de pH=0, decolora el permanganato y de la que además se sabe lo siguiente:

- Con ión  $\text{Ba}^{2+}$  en medio neutro se forma un precipitado blanco ( $\text{P-1}$ ), quedando una disolución incolora ( $\text{S-1}$ ).
- Acidulando  $\text{S-1}$  y tratando con  $\text{Ag}^+$ , se forma un precipitado blanco, totalmente soluble en  $\text{NH}_3$ .

- Tratando **P-1** con HCl conc. a ebullición, el precipitado se disuelve solo parcialmente, dando una disolución **S-2**.
- La disolución **S-2** decolora el permanganato, pero no reacciona con molibdato en medio nítrico.
- Un poco de la disolución original se trata con metanol y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y cuando se calienta el tubo de ensayo, los vapores desprendidos arden con llama de color verde.

Discutir razonadamente todas estas reacciones, indicando los aniones que hay, los que no puede haber y cualquier otra conclusión que se pueda obtener acerca del problema original.

**Res. Aniones presentes:**  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . **No puede haber:**  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$

8. Una muestra contiene los cationes:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ . Proponga un esquema para su separación utilizando solamente los reactivos HCl,  $\text{NH}_3$  y NaOH. Indique, asimismo, el color y la composición de los precipitados y disoluciones, además del reactivo que utilizaría para la identificación de cada catión.
9. Proponer un esquema para separar e identificar los cationes de cada una de las siguientes muestras sólidas que contienen las sales:
  - a.  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$
  - b.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$