

# *Principios Básicos de Química Analítica Cualitativa para estudiantes de Ingeniería Química*

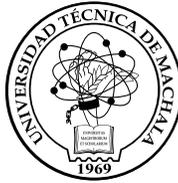
Ítalo Romero Bonilla, Kerly Dávila Dávila



*Universidad Técnica de Machala*



Principios Básicos de Química Analítica Cualitativa  
para Estudiantes de Ingeniería Química



Ing. César Quezada Abad, MBA

**RECTOR**

Ing. Amarilis Borja Herrera, Mg. Sc.

**VICERRECTORA ACADÉMICA**

Soc. Ramiro Ordóñez Morejón, Mg. Sc.

**VICERRECTOR ADMINISTRATIVO**

COORDINACIÓN EDITORIAL  
VICERRECTORADO ACADÉMICO

Tomás Fontaines-Ruiz, PhD.

**INVESTIGADOR BECARIO PROMETEO-UTMACH**

**ASESOR DEL PROGRAMA DE REINGENIERÍA**

Ing. Karina Lozano Zambrano

**COORDINADORA EDITORIAL**

Ing. Jorge Maza Córdova, Ms.

Ing. Cyndi Aguilar

**EQUIPO DE PUBLICACIONES**

# Principios Básicos de Química Analítica Cualitativa para Estudiantes de Ingeniería Química

Hugo Ítalo Romero Bonilla

Kerly Elizabeth Dávila Dávila

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA  
2015



## Reconocimiento

Agradecimientos por el aporte de la Universidad Técnica de Machala a través de la implementación del Sistema de Reingeniería de la Investigación, impulsado por su Vicerrectorado Académico, en colaboración y asesoría con la Dra. Lenys Fernández de la Universidad Simón Bolívar Caracas-Venezuela.

Primera edición 2015

ISBN: 978-9978-316-83-2

D.R. © 2015, UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA  
Ediciones UTMACH  
Km. 5 1/2 Vía Machala Pasaje  
[www.utmachala.edu.ec](http://www.utmachala.edu.ec)

ESTE TEXTO HA SIDO SOMETIDO A UN PROCESO DE EVALUACIÓN POR PARES EXTERNOS  
CON BASE EN LA NORMATIVA EDITORIAL DE LA UTMACH.

Portada:

Concepto editorial: Jorge Maza Córdova

Diseño: Mauro Nirchio Tursellino (Docente Principal de la UTMACH)

Diseño, montaje y producción editorial: UTMACH

Impreso y hecho en Ecuador

*Printed and made in Ecuador*

Advertencia: “Se prohíbe la reproducción, el registro o la transmisión parcial o total de esta obra por cualquier sistema de recuperación de información, sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o cualquier otro, existente o por existir, sin el permiso previo por escrito del titular de los derechos correspondientes”.

# Índice

Química analítica.....	13
Definiciones de análisis químico.....	14
Proceso analítico general.....	16
Toma de muestra.....	16
Medida del analito.....	17
Características de un método analítico.....	65
Muestreo.....	21
Clasificación de las muestras.....	22
Plan de muestreo.....	23
Soluciones o disoluciones.....	25
Tipos de disoluciones.....	25
Unidades de concentración físicas.....	25
Peso en peso (%p/p):.....	26
Peso en volumen (%p/v):.....	26
Volumen en volumen (% v/v):.....	27
Partes por millón (ppm).....	27
Partes por billón (ppb).....	28
Concentraciones químicas.....	28
Molaridad (m).....	28
Molalidad (m).....	28
Normalidad (n).....	28
Reactivo limitante.....	29

Equilibrio acido-base.....	31
Introducción .....	31
Propiedades químicas de las bases.....	32
Teorías del equilibrio acido base.....	32
Teoria de bronsted-lowry.....	32
Teoría de lewis .....	32
Equilibrios de solubilidad .....	39
Constante de productos vs solubilidad .....	41
Iones complejos.....	45
Introducción .....	45
Teoría de werner .....	46
Estructura de los complejos .....	49
Factores que influyen en la estabilidad de los complejos.....	51
Efecto quelato .....	51
Aspecto cuantitativos de la relación precipitación.....	52
Nomenclatura de iones complejos.....	53
Ensayos por vía húmeda.....	65
Cationes.....	73
Metales del grupo 1 .....	73
Reacciones del ion bismuto .....	91
Metales del grupo 3 .....	103
Metales del grupo 3b.....	112
Metales del grupo 4.....	122
Reacciones del ión estroncio.....	125
Metales del grupo 5.....	126
Aniones .....	137
Ácidos o aniones .....	137
Ácidos del grupo I. Grupo del sulfato.....	138

Reacciones de los carbonatos .....	140
Ácidos del grupo II. Grupo del cloruro cloruros.....	191
Ácidos o aniones del grupo III.....	215



# Química analítica

Algunas definiciones de Química Analítica incluyen las siguientes:

- Metrológica

Massart: Es la ciencia de la medida química.

Laitinen: Es la ciencia de la caracterización y la medida química.

- Pragmática

Kowalski: Es llave para resolver problemas relacionados con sistemas materiales.

Grasselli: No es la aplicación de varias técnicas a la medida de un parámetro clave, sino la solución del problema.

Pardue y Woo: Es el conjunto de procesos funcionales y aproximaciones operacionales que se integran para resolver problemas con la ayuda de la información cualitativa y cuantitativa conseguida.

- Filosófica

Malissa: Ciencia que produce información acerca de la composición y estructura de la materia.

- Euroanalysis viii (1993)

Es la disciplina científica que desarrolla y aplica métodos, instrumentos y estrategias para obtener información sobre la composición y naturaleza de la materia en el espacio y en el tiempo.

De todas estas definiciones se desprende que la QUÍMICA ANALÍTICA - es una Ciencia Metrológica, con clara misión aplicada, dirigida a resolver problemas, y que desde un punto de vista filosófico permite al ser humano ampliar el conocimiento y la visión que tiene del mundo.

## Definiciones de análisis químico:

- H.N. Wilson: Comprende un conjunto de técnicas, físicas y químicas, que se emplean para determinar la composición de cualquier sustancia.

- L. Meites: Consiste en la observación (aspecto cualitativo) o medida (aspecto cuantitativo) de las propiedades de la muestra de material con el fin de identificar y determinar las proporciones en que los materiales se hayan presentes en la muestra.

- S. Arribas: La Química Analítica es la ciencia que estudia el conjunto de leyes, principios y técnicas cuya finalidad es la determinación de la composición química de una muestra natural o artificial. El conjunto de técnicas operativas puestas al servicio de dicha finalidad constituye el Análisis Químico.

LA JERARQUÍA DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA, incluye las siguientes definiciones (Según Taylor):

- TÉCNICA: Principio científico para obtener información sobre la composición de la materia.

- MÉTODO: Adaptación particular de la técnica para un propósito concreto.

- PROCEDIMIENTO: Directrices escritas necesarias para utilizar un método.

- PROTOCOLO: Serie de instrucciones definitivas que deben ser seguidas, sin excepción, si el resultado analítico ha de ser aceptado para un propósito dado.

LOS TÉRMINOS ANÁLISIS, MEDIDA Y DETERMINACIÓN (Según Pardue y Woo), se definen de modo jerárquico:

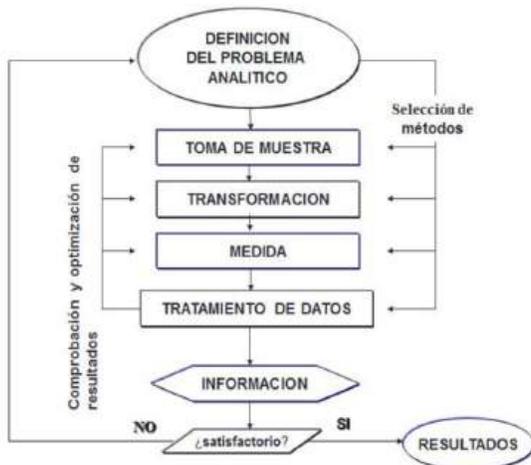
- ANÁLISIS QUÍMICO: Uno de los cuatro componentes primarios de la Química Analítica.

- DETERMINACIÓN: Afecta al analito.

- MEDIDA: Propiedad del analito.

Estructura jerarquizada de la química analítica:

- Pardue y Woo muestran en esta figura la estructura jerarquizada de la Química Analítica, donde el Análisis Químico ocupa el nivel inferior, y la Investigación ocupa una posición dominante.



## Proceso analítico general

### Definición del problema analítico

Problema	Problema analítico
Contaminación de un río.	Identificación y determinación de contaminantes orgánicos e inorgánicos.
Doping - en los Juegos Olímpicos.	Determinación de anfetaminas, hormonas, etc., en muestras de orina.
Adulteración de aceite de oliva con otras grasas	Determinación de grasas vegetales y animales en el aceite.
Toxicidad en juguetes.	Determinación de Cd en pinturas amarillas.
Antigüedad de un zircón (mineral de Th y U).	Determinación de las relaciones isotópicas de Pb en el mineral.

Proceso analítico general:

Parámetros a definir en el problema analítico:

- ¿QUÉ? Identificación.
- Información ¿CUANTO? Determinación.
- ¿CÓMO? Información estructural, superficial y distribución espacial.
- Naturaleza (estado físico, solubilidad, volatilidad, etc.).
- Muestra, Concentración del analito (sensibilidad).
- Matriz (interferencias).
- Tiempo de análisis.
- Costo de análisis.
- Posibilidad de destruir la muestra.
- Cantidad de muestra disponible.
- Medios de que dispone el analista.
- Número de análisis (necesidad de automatizar).
- Calidad de los resultados (exactitud y precisión).

### Toma de muestra

El objetivo básico del programa de muestreo es asegurar que la muestra tomada sea REPRESENTATIVA de la composición del material a analizar

Etapas del programa de muestreo:

1. Estudios Preliminares.
2. Definición de parámetros a determinar.
3. Frecuencia de muestreo y tamaño de muestra.

4. Elección de los puntos de muestreo.
5. Tipo de muestra a analizar.
6. Estado físico de la fracción a analizar.
7. Propiedades químicas del material.
8. Selección del sistema de preparación, transporte y almacenamiento.
9. Reducción de la muestra a un tamaño adecuado.
10. Preparación de la muestra para el laboratorio.

En la medida en que se logra que las muestras sean homogéneas y representativas, el error de muestreo se reduce.

Transformación del analito en forma medible:

1era Etapa: Medida de la cantidad a analizar para referir la cantidad del analito encontrado en el análisis a la composición del material problema.

2da Etapa: Puesta en disolución.

- Objetivos:
- Disolución de toda la muestra (ataque y/o disgregación).

Reactivos :

- Líquidos: agua, ácidos, otros.
- Sólidos: fundentes.
- Gases: aire, oxígeno.
- Disolución del analito o de la matriz (lixiviación).

Extractantes:

- Líquidos: agua, ácidos, disolventes orgánicos.
- Fluidos supercríticos.

3era Etapa: Separación para aislar el analito de posibles interferencias.

4ta Etapa: Pre concentración cuando la concentración del analito en la muestra es muy baja.

Medida del analito:

- Una vez recorrido parte del proceso analítico, se llega a la medida final de una propiedad analítica de la especie a determinar, que nos dará la cantidad real presente en la muestra.

- Cualquier propiedad medible que sea función de la concentración o cantidad del analito sirve de base de un método para la determinación de dicho componente.

- La medición constituye un proceso físico realizado por un instrumento de medida, cualquier mecanismo que convierte una propiedad del sistema en una lectura útil.

- Las propiedades medibles son muy variadas, por lo que se dispone de una amplia variedad de métodos analíticos.

Tratamiento de datos, cálculos e interpretación de resultados:

Objetivos del tratamiento de datos:

- Optimizar los métodos de análisis.
- Comprobar el funcionamiento correcto de las etapas del proceso analítico general.

- Proporcionar información satisfactoria sobre la composición del material objeto de análisis.

Cálculos e interpretación de resultados:

- La Quimiometría, es actualmente la disciplina que hace uso de métodos matemáticos y estadísticos, permitiendo una mayor calidad en la información obtenida.

- El análisis concluye cuando los resultados obtenidos se expresan de forma clara, de tal forma que se puedan comprender y relacionar con la finalidad del análisis.

### Características de un método analítico:

- **EXACTITUD:** Grado de concordancia entre el valor obtenido de la concentración del analito en la muestra y el valor verdadero.

- **PRECISIÓN:** Grado de concordancia mutua entre un grupo de resultados obtenidos al aplicar repetitiva e independientemente el mismo método analítico a alícuotas de la misma muestra.

- **SENSIBILIDAD:** Capacidad de un método analítico para discriminar entre concentraciones semejantes del analito en la muestra o capacidad para poder detectar (análisis cualitativo) o determinar (análisis cuantitativo) pequeñas concentraciones del analito en la muestra.

- **SELECTIVIDAD:** Capacidad de un método para originar resultados que dependan de forma exclusiva del analito para su identificación o cuantificación en la muestra.

- **ROBUSTEZ:** Propiedad de un método analítico, que describe su resistencia al cambio de respuesta (resultado) cuando se aplica inde-

pendientemente a alicuotas de la misma muestra variando ligeramente las condiciones experimentales. (Selecciona y cuantifica los puntos débiles experimentales).

- **FIABILIDAD:** Capacidad de un método para mantener su exactitud y precisión a lo largo del tiempo.



# Muestreo

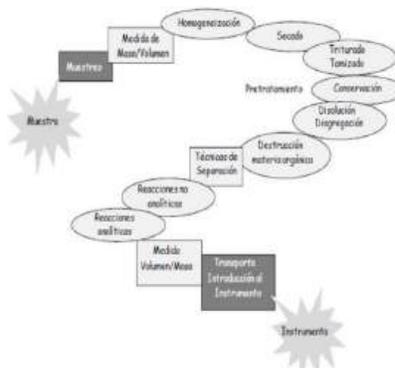
Objetivos:

- Resaltar la importancia de la toma de muestra dentro del proceso analítico y su influencia en la calidad del resultado final.
- Destacar las principales estrategias de toma de muestras sólidas, líquidas y gaseosas.
- Conocer los métodos más comunes utilizados para disolver muestras.
- Adquirir los conceptos básicos de las distintas técnicas de extracción.

La toma de muestra:

- El muestreo es la primera de las subetapas de las operaciones previas del proceso analítico.
- El objetivo del muestreo es separar de una cantidad grande de material (objeto) una muestra reducida (alícuota) que tenga la misma composición que el conjunto del que ha sido tomada (muestra representativa).

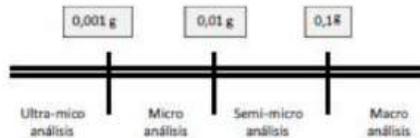
Subetapas de las operaciones previas del proceso analítico:



## Clasificación de las muestras:

Existen diversos criterios para clasificar las muestras:

a) Según el tamaño de muestra inicial: Condiciona el tipo de análisis a realizar.



b) Según la proporción relativa de los analitos en la muestra: Aquí la dificultad aumenta al disminuir la concentración de analito a determinar.



c) Según la forma de la toma de muestra:

- Muestra aleatoria: Cada parte de la población tiene la misma probabilidad de ser seleccionada. No es una muestra tomada aleatorios.

- Muestra sistemática o selectiva: Se toman con objeto de reflejar o controlar alguna hipótesis sistemática, como el cambio en la composición de la muestra con el tiempo, la temperatura o la localización.

- Muestra representativa: Muestra obtenida de una población que se supone tiene las propiedades promedio de dicha población. Pueden ser:

- Muestras definidas previamente por un organismo oficial.

- Muestras de materiales homogéneos.

- Muestra compuesta o estratificada: Se obtienen reuniendo varias porciones de muestras obtenidas por procedimientos aleatorios Muestra compuesta o estratificada de 3 zonas de volúmenes relativos (1:4:2).

- Muestra de conveniencia: Considera diferentes criterios para la toma de muestra como la accesibilidad, el coste, la eficacia, etc.,

d) Según el tamaño y la proximidad al objeto se pueden considerar dos tipos de muestreo aplicado a la acumulación de un componente de un producto en la entrada de la fábrica

a) Muestreo para obtener una composición media o global

b) Muestreo de su composición discriminada espacialmente

• Muestra primaria bruta: De gran tamaño y tomada para el análisis o almacenamiento.

• Muestra agregada o compuesta: varias porciones de muestra bruta.

• Muestra de laboratorio: Muestra reducida tomada de la muestra agregada o bruta

• Muestra test o alícuota: Tomada de la muestra de laboratorio

### Plan de muestreo:

Un plan de muestreo es la estrategia seguida para obtener una muestra bruta representativa, a partir de un lote

• Muestras aleatorias: El lote se divide en un número de segmentos reales o imaginarios

• Materiales estratificados: Se toma una muestra compuesta que resulte lo más representativa posible.

Métodos y equipos para la toma de muestra:

Muestras sólidas:

Los factores que deben considerarse son el estado de agregación (material particulado o compacto) y si la muestra está en movimiento o es estática.

• Materia particulada en movimiento.

• Materia particulada estática.

Muestras líquidas:

Muestras líquidas en movimiento en sistemas abiertos como (océanos, estuarios, ríos, efluentes industriales).

• Muestras líquidas en movimiento en sistemas cerrados, como canalizaciones de agua de suministro a una población, fluido en una tubería en una industria.

• Muestras de líquidos almacenados en contenedores cerrados, como un tanque contenedor de aceite en una industria conservera.

• Muestras de líquidos estáticos en sistemas abiertos como un lago o

un embalse.

- Muestras gaseosas. Cuando se realiza el muestreo de analitos orgánicos o inorgánicos (gases, partículas en suspensión, en forma de gotas o aerosoles.

Preparación de las muestras de laboratorio:

El pre tratamiento dependerá de la forma física de la muestra, de la matriz de muestra, del tipo de analito y para ello puede requerir la pre concentración de la muestra u otra transformación de los analitos en la forma química más adecuada para la técnica de determinación que se vaya utilizar.

Directrices para el tratamiento de muestras:

<b>Muestra bruta</b>		
<b>Sólida</b>	<b>Líquida</b>	<b>Gaseosa</b>
Tratamiento muestra bruta Secado División Pulverización	Homogenización	Obtención Presión muestra
Homogeneización Mezcla en centrífuga Pruebas de homogeneidad	Separación de fases Sin cambio químico Con cambio químico Fase sólida Fase gaseosa	Adsorción/Absorción Absorbentes líquidos Absorbentes sólidos
Submuestreo por pesada	Preconcentración Precipitación	
	Submuestreo Por pesada o volumen	

Preparación de la muestra para el análisis.

Es una etapa determinante en el proceso analítico. Representa más del 60% del tiempo requerido para el análisis y engloba gran número de procedimientos que están afectados por errores.

# Soluciones o disoluciones

Las soluciones o disoluciones son sistemas materiales o mezclas homogéneas

Tipos de disoluciones:

- Soluciones en estado gaseoso:
  - Gases en gases: cualquier mezcla de gases ej.: el aire
  - Líquidos en gases: agua en aire
  - Sólidos en gases: partículas de polvo en aire
- Soluciones en estado líquido:
  - Gases en líquidos: dióxido de carbono en agua
  - Líquidos en líquidos: alcohol en agua
  - Sólidos en líquidos: sales en agua
- Soluciones en estado sólido:
  - gases en sólidos: hidrogeno en paladio
  - líquidos en sólidos: mercurio en cobre
  - sólidos en sólidos: oro en plata

Unidades de concentración físicas:

- PORCENTAJE PESO EN PESO: cantidad de soluto en gramos que hay en 100 g de solución
- PORCENTAJE PESO EN VOLUMEN: cantidad de soluto en gramos que hay en 100 ml de solución
- PORCENTAJE VOLUMEN EN VOLUMEN: cantidad de soluto en ml que hay en 100 ml de solución

Formulas:

$$\%P/P = \frac{\text{gr soluto}}{\text{gr solución}} \times 100$$

$$\%M/V = \frac{\text{gr soluto}}{\text{ml de solución}} \times 100$$

$$\% V/V = \frac{\text{ml soluto}}{\text{ml de solución}} \times 100$$

Partes por millón (ppm)

$$\text{PPM} = \frac{\text{mg de soluto}}{\text{kg de solución}} \quad \text{ó} \quad \frac{\text{kg de solución}}{\text{mg de soluto}}$$

Partes por billon (ppb)

$$\text{PPB} = \frac{\text{ug de soluto}}{\text{lt de solución}}$$

Ejercicios de aplicación:

Peso en peso (%P/P):

1. si se disuelven 23 g de KOH en 400 mg de agua determinar el %p/p de la solución.

Respuesta: 5.4 %p/p

2. si se disuelven 456 g de NaCl en agua suficiente para completar 5 litros de solución. determine la concentración de la solución en p/p

Respuesta: 9,12/ p/p

3. si se dispone de una solución 33% en p/p. determine la masa de la solución que contiene 45 g de soluto.

Respuesta: 136,36 g

Peso en volumen (%P/V):

1. Si se disuelven 34 g de NaCl en agua suficiente para preparar 300 ml de solución. Determine el % p/v.

Respuesta: 17% p/v

2. Si se dispone de 1 litro de solución al 4 % p/v en HCl. Determine en que volumen de esta solución están contenidas 22 g de soluto.

Respuesta: 550 g

### Volumen en volumen (% v/v):

1. Se tiene 0,2 litros de HCl disuelto en 1,5 de agua. Calcular el %v/v de la solución.

Respuesta: 11,8 % v/v

Conversión de unidades:

$$\text{Ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{lt}}$$

$$\text{Ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{lt}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} = \frac{0,001\text{ gr}}{1\text{t}}$$

$$1 \text{ microgramo (ug)} = 1 \times 10^{-6}\text{g}$$

$$1 \text{ miligramo (mg)} = 1000 \text{ ug}$$

$$\text{Ppm} = \frac{\frac{\text{mg}}{\text{lt}} \times \frac{1000\text{mg}}{1\text{g}} \times \frac{1\text{lt}}{1000\text{ml}} \times \frac{\text{ug}}{\text{ml}}}{\frac{\text{mg soluto}}{\text{lt solución}} \times \frac{\text{ug}}{\text{ml}} \times \frac{1 \times 10^6 \text{g}}{1 \text{ug}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ lt}}} = 1 \times 10^{-3} \frac{\text{gr}}{\text{lt}}$$

### Partes por millón (PPM)

Son los miligramos de solución que hay disueltos en un litro de solución

Ejercicios de aplicación:

1. Que cantidad de cianuro hay en 500 litros de una solución que tiene una concentración de 12,5 ppm de cianuros.

Respuesta: 62500 de cianuro.

2. cuantas libras, microgramos (ug) y kilogramos (kg) habrán de cianuro. Respuesta: libras 0,137 lb/ lt

## Partes por billón (PPB)

Son los microgramos de soluto contenidos en un kilogramo de solución

$$\text{Ppm} = \frac{\text{ug}}{\text{lt}} \times = \frac{\text{ug}}{\text{kg}}$$

Ejercicios de aplicación:

1. Expresar 12,5 ppm en ppb

Respuesta: 12500 ppb

## Concentraciones químicas:

### Molaridad (M):

Son las moles de soluto por litro de solución

$$M = \frac{\frac{\text{gr soluto}}{\text{pm soluto}}}{\text{lt solución}}$$

### Molalidad (m):

Son los moles de soluto por kilogramo de solvente.

$$m = \frac{\text{Mol del soluto}}{\text{Kg de solvente}}$$

### Normalidad (N):

Es el número de equivalentes de soluto por litro de solución.

$$N = \frac{\text{\#Eq de soluto}}{\text{Lts solución}}$$

Ejemplo:

Peso equivalente  $\text{Cl}^- = 36 \text{ g}$

# Equivalente =  $\frac{\text{gr sustancia}}{\text{peso equivalente}}$

$$\text{BASES} = \frac{\text{Peso formular en gramos}}{\text{Numero de (oh) sustituidos}}$$

$$\text{SALES} = \frac{\text{Peso formular en gramos}}{\text{Numero total de cargas (+o-)}}$$

Ejemplos:



$$\text{Ca} = 40$$

$$\text{S} = 32$$

$$\text{O} = 4 \times 16$$

$$X = \text{Ca SO}_4 = \frac{136}{2} = 68\text{g}$$

Ejercicio de aplicación:

1. Calcular la molaridad cuando se encuentran 8,4 g de HNO<sub>3</sub> en 1,5 litros de solución

Respuesta:

Cuál será su normalidad:

Respuesta:

Ejercicios de combinación:

1. A partir de una solución 0,25 molar con una densidad de 1,05 . Calcular la concentración de ppm y % p/v

Respuesta: 2,77 % p/v

27700 ppm

### Reactivo limitante

1. El Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se puede obtener por reacción entre el Ca(CO<sub>3</sub>) y el HNO<sub>3</sub>. si se han añadido 60 g de la CO<sub>3</sub> a 300 ml de HNO<sub>3</sub> 2 m. Calcular los gramos de sal obtenidos, el volumen de CO medidos en condiciones normales.

Respuesta: 46,74 g de sal

636 ml DE CO



# Equilibrio acido-base

## Introducción

La acidez y la basicidad constituyen el conjunto de propiedades características de dos importantes grupos de sustancias químicas: los ácidos y las bases. Las ideas actuales sobre tales conceptos químicos consideran los ácidos como dadores de protones y las bases comoceptoras. Los procesos en los que interviene un ácido intervienen también su base conjugada, que es la sustancia que recibe el protón cedido por el ácido. Tales procesos se denominan reacciones ácido-base.

Propiedades químicas de los ácidos:

- Poseen sabor agrio
- Colorean de rojo el papel tornasol. El tornasol es un colorante de color violeta en disolución acuosa (tintura de tornasol) que puede cambiar de color según el grado de acidez de la disolución. Impregnado en papel sirve entonces para indicar el carácter ácido de una disolución. Es, pues, un indicador.
- Sus disoluciones conducen la electricidad. La calidad de una disolución ácida como conductor depende no sólo de la concentración de ácido, sino también de la naturaleza de éste, de modo que, a igualdad de concentración, la comparación de las conductividades de diferentes ácidos permite establecer una escala de acidez entre ellos.
- Producen efervescencia al reaccionar con carbonatos.
- Desprenden gas hidrogeno cuando reaccionan en disolución con cinc o algunos otros metales.

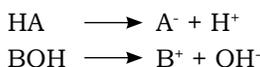
## Propiedades químicas de las bases:

Las bases, también álcalis, en árabe, al-kali significa cenizas vegetales, fueron caracterizadas, en un principio, por oposición a los ácidos. Eran sustancias que intervenían en aquellas reacciones en las que se conseguía neutralizar la acción de los ácidos. Cuando una base se añade a una disolución ácida elimina o reduce sus propiedades características. Otras propiedades observables de las bases son las siguientes:

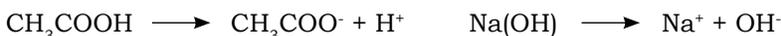
- Tiene un sabor amargo característica
- Sensación jabonosa al tacto
- Al igual que los ácidos, en disolución acuosa conducen la electricidad
- Colorean de azul el papel de tornasol
- Reaccionan con los ácidos para formar una sal más agua.
- Precipitan el azufre en disoluciones de este elemento.

## Teorías del equilibrio ácido base

TEORÍA DE ARRHENIUS: Según la teoría de Arrhenius, se pueden escribir los siguientes equilibrios:

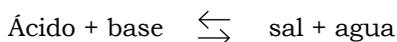


Así:



En los ácidos fuertes la reacción estaría totalmente desplazada hacia la derecha de modo que abundarían más los iones  $\text{H}^+(\text{aq})$ , ya que todo el AH estaría prácticamente disociado

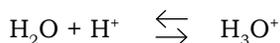
La reacción mediante la cual una base neutraliza las propiedades de un ácido recibe el nombre de neutralización y se ajusta, en términos generales, a una ecuación química del tipo:



Esta teoría sólo es válida en medio acuoso. Esta es su principal limitación, pero por su sencillez y debido a que la mayoría de las reacciones de interés analítico se desarrollan en medio acuoso, sigue siendo muy empleada.

Las definiciones de ácido y base dadas por Arrhenius tropiezan con algunas dificultades:

- el ion  $H^+$  en disolución acuosa no puede permanecer aislado; dado el carácter dipolar de la molécula de agua, el ion  $H^+$  se unirá, por lo menos, a una de ellas formando el ion hidronio  $H_3O^+$  según la reacción:



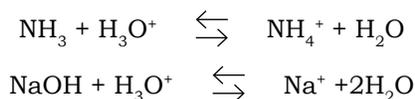
Por ello, cuando se escribe  $H^+(aq)$ , se ha de entender que el ion  $H^+$  está hidratado como  $H_3O^+$ .

- el concepto de base de Arrhenius implica la capacidad de ceder iones  $OH^-$  a la disolución. Sin embargo, sustancias tales como el amoníaco ( $NH_3$ ) se comportan a todos los efectos como bases sin contener en sus moléculas iones  $OH^-$ . Así, reaccionan con el ácido clorhídrico de una forma semejante a la de los hidróxidos y en disolución acuosa conducen la corriente eléctrica, presentando un comportamiento alcalino análogo en todo al característico de los hidróxidos.

## Teoría de bronsted-lowry

Bronsted y lowry defendieron las bases como sustancias capaces de aceptar uno o más protones de otra molécula.

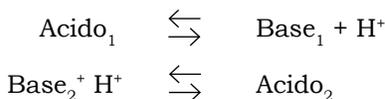
El comportamiento básico del amoníaco ( $NH_3$ ) se explica por reacción con el agua, captando un protón de ella. En el caso de los hidróxidos, son los grupos  $OH^-$  los que captan los protones del agua.



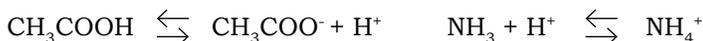
Estas nuevas definiciones de ácido y de base salvan los inconvenientes de las de Arrhenius, pudiendo ser aplicadas independientemente de cuál sea el medio disolvente en el que tiene lugar el proceso de donación o de aceptación de protones.

Según Bronsted y Lowry, a todo ácido le corresponde una base conjugada con la que está en equilibrio y toda base tiene su ácido conjugado.

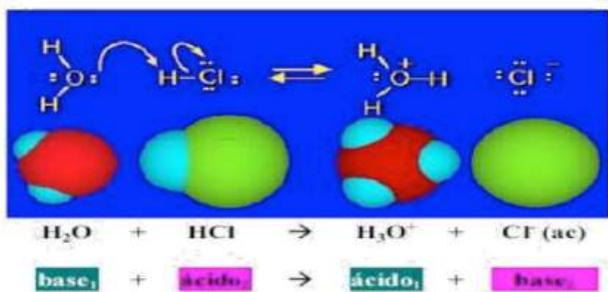
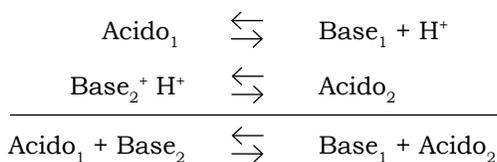
Así:



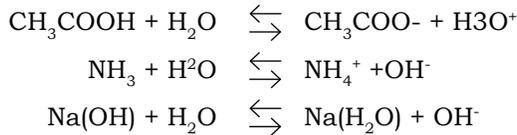
Ejemplos:



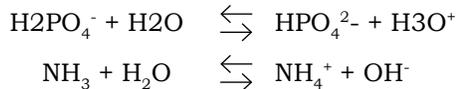
Por tanto, para que un ácido pueda transformarse en su base conjugada cediendo un protón tiene que existir simultáneamente una base, de otro sistema ácido-base, que acepte los protones transformándose en su ácido conjugado. La reacción ácido-base es, por tanto:



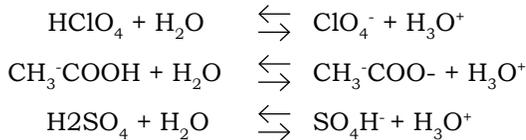
En la teoría clásica, el disolvente no interviene en el equilibrio, mientras que en bajo ésta teoría, toma parte activa cediendo o captando protones. Al poner un ácido o una base en disolución se produce una reacción ácido-base con el disolvente. En el caso del agua, ésta actúa como ácido o como base dependiendo del carácter básico o ácido del soluto.



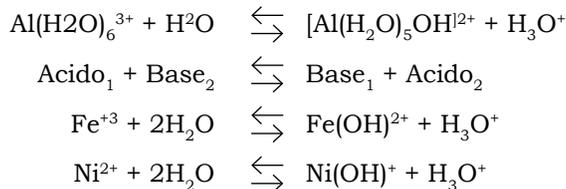
Como ácidos o como bases pueden actuar tanto moléculas como iones positivos o negativos:



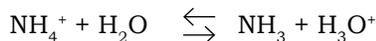
Especies moleculares acidas: todos las que tradicionalmente se han considerado como tales:



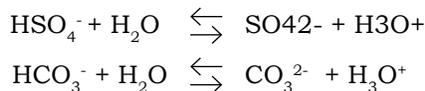
Cationes ácidos: Son la mayoría de cationes sencillos, sobre todo los de los elementos de transición, se comportan como ácidos reaccionando con el agua:



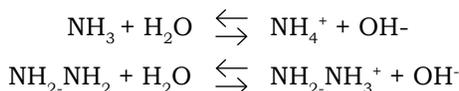
Otros cationes, no sencillos, también pueden actuar como ácidos:



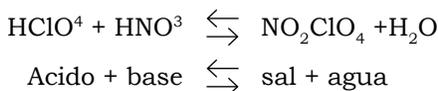
Aniones ácidos: Algunos aniones pueden presentar carácter ácido cediendo protones al agua. Son especies intermedias de ácidos poliprótico



Especies moleculares básicas: El amoníaco y muchas aminas se comportan como bases frente al agua:



La principal ventaja de esta teoría es que permite ordenar de mayor a menor la fuerza de los ácidos. Toda sustancia capaz de ceder protones a otra, será un ácido más fuerte que ésta. Según la citada teoría, una sustancia actuará como ácido frente a otra de menor acidez y como base frente a otra de mayor acidez, es decir, que hasta un ácido puede actuar como base; por ejemplo:



El ácido perclórico libera un protón por lo que se comporta como ácido, mientras que el ácido nítrico aquí actúa como base ya que lo capta. Por lo tanto, una sustancia actuará como base frente a cualquier otra sustancia que sea un ácido más fuerte que él, (en este caso, el ácido perclórico es más fuerte que el ácido nítrico).

## Teoría de lewis

Para Lewis:

Acido: Cualquier portadora de un orbita atómico o molecular vacío que pueda aceptar un par electrónico.

Base: Cualquier sustancia portadora de un átomo capaz de ceder un par solitario de electrones.

Neutralización: formación de un enlace coordinado dativo.

Al analizar las diferentes teorías se concluye que:

1. Cada una es correcta dentro de su ámbito de aplicación y se adopta el criterio más apto para las condiciones de trabajo.

2. Como generalmente se trabaja con disoluciones acuosas, seguiremos el criterio de BRÖNSTED-LOWRY, que implica la transferencia del protón, y en algunas ocasiones se hace referencia de forma explícita al criterio de ARRHENIUS.

Ejercicios de aplicación:

1. cuál será la constante de acidez del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  si el  $\text{pk}= 2,12$

Respuesta:  $7.58 \times 10^{-3}$

2. cuál será el  $\text{pk}$  del sulfato ácido de sodio ( $\text{NaHSO}_4$ )

Respuesta:  $\text{pk}= 1,92$

Datos importantes:

$\text{pOH}= -\log [\text{OH}^-]$

$\text{pH}= \text{ácido débil}$   $\text{pH}= \text{Acido fuerte}$   $\text{pH}= \text{base fuerte}$   $\text{pH}= \text{base débil}$

$\text{pH}= \text{solución reguladora buffer o tampón}$

Formulas:

• ACIDO FUERTE:

$\text{pH}= -\log [\text{Ac}^-]$

• ÁCIDO DÉBIL:

$$\text{PPB}= \frac{\text{pka} - \log [\text{Ac}^-]}{2}$$

• BASE FUERTE:

$\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$

• BASE DÉBIL:

$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pka} + \frac{1}{2} \log [\text{B}^-]$

• BUFFER TAPON, SOLUCION REGULADORA O TAMPON:

$$\text{pH}= \text{pka} + \log = \frac{c \text{ base}}{c \text{ ácido}}$$

Ejercicios:

1. Calcular el  $\text{pH}$  de una solución  $0,05$  molar de ácido ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

Respuesta:  $3,02$

2. Calcular la concentración de oxisales en cierta solución amoniacal para la limpieza doméstica es calcular el  $\text{pH}$

Respuesta:  $11,4$

3. Calcular el  $\text{pH}$  de una solución de amoniacó  $0,4$  m

Respuesta:  $4,82$

4. Calcular el  $\text{pH}$  de una solución de acetato de sodio  $0,1$  molar

Respuesta:  $8,8$

5. Calcular el  $\text{pH}$  de carbonato ácido de sodio en una solución  $0,1$  m

Respuesta:  $8,38$

6. Calcular el  $\text{pH}$  de una solución de amoniacó  $0,4$  m

Respuesta:  $11,11$



# Equilibrios de solubilidad

Solubilidad de un soluto en un disolvente:

- Máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una cantidad fija de disolvente, a determinada temperatura
- Cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente, a determinada temperatura.

Solubilidad (S)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Gramos soluto / 100 ml disolvente} \\ \text{Gramos soluto / 1 disolución} \\ \text{Moles soluto / 1 disolución (S molar)} \end{array} \right.$

Concentración  $\left\{ \begin{array}{l} < S \rightarrow \text{solución insaturada} \\ = S \rightarrow \text{solución saturada} \\ > S \rightarrow \text{solución sobresaturada} \end{array} \right.$

Ejemplo NaCl en agua a 0°C

S = 35,7 g/100 ml agua

30 g de NaCl / 100 ml de agua

40 g de NaCl / 100 ml de agua



Análisis de la solubilidad

1. Aspecto cualitativo:

¿Qué tipo de solutos son más o menos solubles en un determinado solvente?

## 2. Aspecto cuantitativo:

¿Qué cantidad de compuesto se solubiliza? ¿Qué factores afectan la solubilidad del mismo?

Caso general: soluciones acuosas

Sólidos iónicos	{	Solubles	( $S > 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ )
		Ligeramente solubles	( $10^{-5} \text{ M} < S < 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ )
		Insolubles	( $S < 10^{-5} \text{ M}$ )

**solución diluida  $\neq$  solución insaturada**

Equilibrio que se establece entre un compuesto iónico poco soluble y sus iones en disolución.

Al agregar un soluto al solvente:

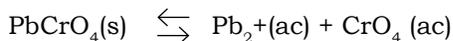
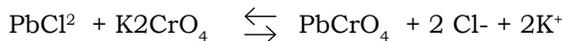


Equilibrio heterogéneo: entre 2 fases (sólido y solución saturada)

Reacciones de precipitación: Aquéllas que dan como resultado la formación de un producto insoluble.

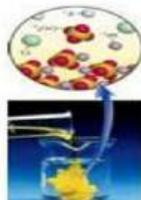
Precipitado: Sólido insoluble que se forma por una reacción en disolución.

Al mezclar dos sales solubles que forman un precipitado



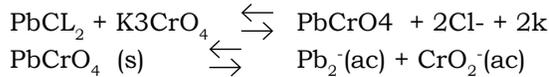
Solubilización  $\longrightarrow$

Solubilización  $\longleftarrow$



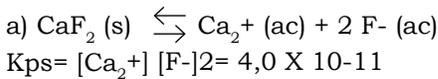
## Constante de productos vs solubilidad

Kps: Constante de equilibrio para el equilibrio que se establece entre un soluto sólido y sus iones en una disolución saturada.



Recordar: los sólidos puros no intervienen en la expresión de Kc, por ser su concentración constante.

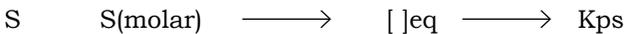
Ejemplos: Escribir la ecuación para el equilibrio de solubilidad y la expresión de Kps para: a)  $\text{CaF}_2$       b)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



### Kps y solubilidad

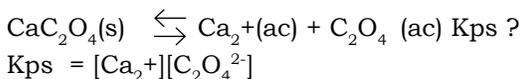
- Constante del producto de solubilidad (adimensional)
- Solo varia con T.
- Concentración de una solución saturada (g/ml, M)
- Esa afectada por diversos factores ( además de T).

Están relacionadas, se puede obtener una a partir de la otra:

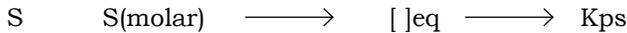


Recordar: Concentración molar del compuesto en una solución saturada.  
 Calculo de kps a partir de datos de solubilidad:

La solubilidad del oxalato de calcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) a cierta temperatura es  $6,1 \times 10^{-3}$  g/l de solución. ¿Cuál es su kps a esa temperatura? (PM: 128 g/mol).

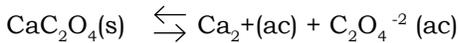


Esquema de conversión:



$$\text{Datos: } S = 6,1 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{l}} \longrightarrow S_{\text{M}} = \frac{s \left( \frac{\text{g}}{\text{l}} \right)}{\text{PM} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = \text{mol/l}$$

$$6,1 \times \frac{10^{-3} \text{g}}{1} \longrightarrow S_{\text{M}} = \frac{1 \text{ mol}}{128 \text{ gramos}} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \quad \text{CaC}_2\text{O}_4$$



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = X \quad X = S(\text{molar}) = S_{\text{M}} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \quad \text{CaC}_2\text{O}_4$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = X \cdot X = X^2 = S_{\text{M}}^2$$

$$K_{\text{ps}} = (4,76 \times 10^{-5})^2 = 2,27 \times 10^{-9}$$

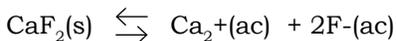
De la estequiometria

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}} \times \frac{4,76 \times 10^{-5} \text{ mol/l CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ l}} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}} \times \frac{4,76 \times 10^{-5} \text{ mol/l CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ l}} = 4,76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Calculo de solubilidad a partir del valor del kps

El Kps del CaF<sub>2</sub> a 25°C es 4x10<sup>-11</sup>. ¿Cuál es su solubilidad en g/litros de solución a esa temperatura?



Se disuelven X moles de CaF<sub>2</sub>      SM (molar) = X

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

$$K_{\text{ps}} = X \cdot (2X)^2 = 4X^3$$

$$K_{\text{ps}} = 4SM^3 = 4 \times 10^{-11}$$

$$SM = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{PM} = 78 \text{ g/mol}$$

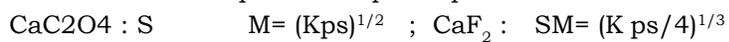
$$S = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \times 78 \text{ g/mol}$$

Producto de solubilidad vs solubilidad

Sal	K <sub>DS</sub>	S <sub>M</sub> (mol/l)	S (g/l)
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,27 x 10 <sup>-9</sup>	4,76 x 10 <sup>-5</sup>	6,1 x 10 <sup>-3</sup>
CaF <sub>2</sub>	4,0 x 10 <sup>-11</sup>	2,15 10 <sup>-4</sup>	1,68 x 10 <sup>-2</sup>

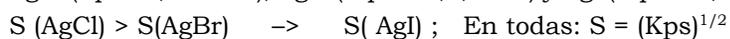
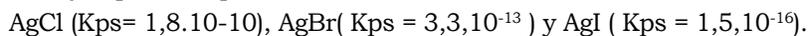
Importante:

- Menor valor de  $K_{ps}$  no siempre implica menor  $S$ .



- Solo pueden compararse en forma directa las sales con igual estequiometría  $\rightarrow$  sus  $SM$  están relacionadas de la misma forma que sus valores de  $K_{ps}$ .

Por ejemplo, comparar:



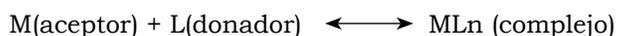


# Iones complejos

## Introducción:

Los cationes pueden ejercer intensas acciones atractivas sobre los grupos negativos o sobre los extremos negativos de moléculas neutras polares, dando lugar a la formación de combinaciones de orden superior  $ML_n$  que se denominan complejos. Al ion metálico se le denomina ion central del complejo y los grupos L, denominados ligando, se unen al ion central mediante un enlace covalente coordinado (coordinado dativo).

En el enlace covalente coordinado que se forma en el complejo, el ión metálico es el aceptor de pares de electrones, en tanto que el ligando actúa donando los pares de electrones para establecer el enlace.



Por tanto, la formación de complejos se puede explicar por la teoría ácido-base de Lewis. Así, el ion central es un aceptor de pares de electrones o ácido de Lewis y cada ligando un dador de pares de electrones o base de Lewis.

Muchas sustancias biológicas importantes son compuestas de coordinación. La hemoglobina y la clorofila son ejemplos.

La hemoglobina es una proteína que transporta oxígeno en la sangre. Contiene iones  $Fe^{2+}$  enlazados a grandes anillos porfirina.

## Teoría de werner:

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos, que a su vez se combinan con otros iones o iones complejos para formar compuestos de coordinación. Un compuesto de coordinación es una especie neutra que contiene uno o más iones complejos.

El azul de Prusia, descubierto accidentalmente a comienzos del siglo dieciocho, fue quizás el primer compuesto de coordinación conocido. Sin embargo, pasó casi un siglo antes de poder apreciar la singularidad de estos compuestos. En 1798, B.M. Tassaert, obtuvo cristales amarillos de un compuesto de fórmula  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  a partir de una mezcla de  $\text{CoCl}_3$  y  $\text{NH}_3(\text{ac})$ . Lo que pareció inusual fue que los dos compuestos,  $\text{CoCl}_3$  y  $\text{NH}_3$ , son estables, capaces de existir independientemente y aun así se combinan entre ellos para formar otro compuesto estable. Estos compuestos son los denominados compuestos de coordinación.

En 1851, se descubrió otro compuesto de coordinación de  $\text{CoCl}_3$  y  $\text{NH}_3$ , de fórmula  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  que formaba cristales morados.



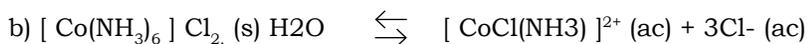
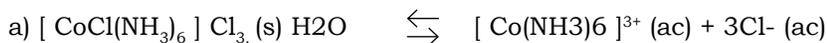
Dos compuestos de coordinación. El compuesto de la izquierda es  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_2$ . El compuesto de la derecha es  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ .

El misterio de los compuestos de coordinación aumentaba a medida que se estudiaban y descubrían más. Por ejemplo, al tratar el primer compuesto con  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ , formaba tres moles de  $\text{AgCl}(\text{s})$ , como era de esperar, pero el compuesto segundo formaba sólo dos moles de  $\text{AgCl}(\text{s})$ .

La química de coordinación inorgánica fue un campo de investigación punta en la última mitad del siglo XIX y todas las piezas encajaron con el trabajo del químico sueco Alfred Werner (químico suizo que recibió el Premio Nobel de Química en 1913 por su Teoría

de los compuestos de la coordinación) quién preparó y caracterizó muchos de ellos. En 1893, a la edad de 26 años, Werner propuso la Teoría que hoy se conoce como teoría de la coordinación de Werner.

Esta teoría explicaba las reacciones de los dos compuestos anteriores con  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  considerando que en disolución acuosa estos dos compuestos se ionizan de la siguiente manera:



Así el compuesto (a) produce tres moles de  $\text{Cl}^-$  por mol del compuesto necesario para precipitar tres moles de  $\text{AgCl}(\text{s})$  mientras que el compuesto (b) produce solamente dos moles de  $\text{Cl}^-$ . Para proponer este esquema de ionización, Werner se basó en amplios estudios sobre la conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación. El compuesto (a) es mejor conductor que el compuesto (b), ya que produce cuatro iones por fórmula unidad comparados con tres iones que produce el compuesto (b). El compuesto  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  es todavía peor conductor y le corresponde la fórmula  $[\text{CoCl}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$ .

El compuesto  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  es un electrolito y le corresponde la fórmula  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ .

Werner postuló que cada metal tiene dos clases de valencia: primaria y secundaria. La valencia primaria o ionizable corresponde al número de oxidación, es adireccional y sólo puede satisfacerse por iones negativos o por moléculas neutras. La valencia secundaria corresponde al número de coordinación, y están dirigidas en el espacio según una disposición geométrica que minimiza las fuerzas de repulsión de las nubes de electrones. Así, el  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  para indicar que grupos son los que se encuentran unidos al átomo central por valencias secundarias, se encierra el átomo junto con los grupos coordinados dentro de un corchete cuando escribamos su fórmula. El conjunto encerrado en el corchete se conoce como primera esfera de coordinación o esfera interna. El complejo mantiene su identidad cuando está disuelto aunque a veces se disocia parcialmente en los componentes de su esfera.

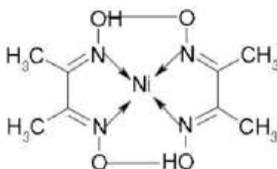


Como átomo central (aceptor de electrones) actúan todos los cationes, aunque no con el mismo grado. Los mejores aceptores son los que combinan la capacidad para atraer electrones con la disponibilidad para alojarlos en sus capas electrónicas.

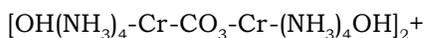
El tamaño pequeño y la carga catiónica elevada favorecen la atracción electrónica, los electrones son atraídos fuertemente por el núcleo positivo del catión, así como los orbitales externos vacíos o vacantes, que proveen espacio para alojar a los electrones. Por esto, los elementos que con mayor facilidad forman complejos son los iones de los metales de transición. Por el contrario los alcalino y alcalinotérreos, son poco aceptores debido a su gran diámetro, pequeña carga y a no poseer orbitales  $d$  incompletos, forman pocos complejos.

Los ligandos son las especies que actúan como donadores de pares electrónicos y pueden ser moléculas o aniones que contengan en su estructura al menos un par de electrones no compartidos. Algunas moléculas que actúan como donadores:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ . Aniones que actúan como ligandos:  $CN^-$ ,  $OH^-$ ,  $X^-$ .

Los ligandos pueden donar 1, 2, 3, etc pares de electrones y de acuerdo con el número de ellos se clasifican en monodentados y polidentados: bidentados, tridentados, tetradentados, etc. Un ligando polidentado está unido al átomo central por dos o más puntos de unión, a través de dos o más átomos donadores. Por ejemplo: DMG-Ni.



En ocasiones se originan complejos polinucleares (contienen más de un átomo central) en los que existen ligandos que unen entre si los átomos centrales constituyendo lo que se denomina ligandos puente, así:



presenta dos átomos centrales de Cr y un ligando  $CO_3$  que actúa de puente entre los dos átomos de Cr.

Finalmente, cabe decir que los compuestos resultantes pueden ser aniónicos, como el tetracloroplatinato  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , catiónicos como  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  llamados iones complejos, o neutros como el tricarbonylniquel (0)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  llamándose entonces complejos o compuestos de coordinación.

### Estructura de los complejos:

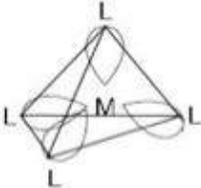
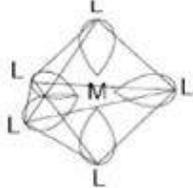
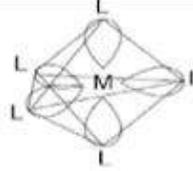
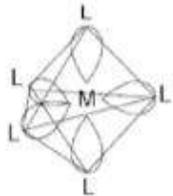
Se denomina número de coordinación de un átomo central al número de pares de electrones que acepta de los ligandos situados en la primera esfera de coordinación. Este número de coordinación coincide con la valencia secundaria de Werner y en el caso de ligandos monodentados con el número de los mismos unidos al átomo central.

La direccionalidad de las valencias secundarias que determinará la estructura del complejo viene impuesta por el hecho de que las uniones de los ligandos con el átomo central sean uniones covalentes coordinadas. En efecto, el par de electrones del átomo dador tendrá que situarse en el orbital molecular resultante de la superposición del orbital de procedencia con el orbital atómico vacante correspondiente del átomo central.

El número de coordinación no solo depende de las orbitales vacantes del átomo central, sino que también su función del tamaño de los ligandos, de modo que un átomo central definido puede actuar con más de un número de coordinación.

Como ya hemos comentado la formación, de los metales de transición son elementos especialmente aptos para construirse en átomos centrados por disponer de orbitales vacío de baja energía que pueden aceptar con facilidad pares de electrones.

En la siguiente tabla se muestran las geometrías idealizadas para los índices de coordinación más comunes.

Indic	Geometría	Hibridación	Ejemplos
2		LINEAL sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
4		TETRAEDRICA sp <sup>3</sup>	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4		PLANO CUADRADA	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$
5		BIPIRAMIDE TRIGONAL dsp <sup>3</sup>	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{3+}$ $[\text{CuCl}_5]^{3-}$
5		PIRAMIDAL CUADRADA d <sup>2</sup> sp <sup>2</sup>	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6		OCTAEDRICA d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> o sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

Para índices de coordinación 5 son comunes las estructuras bipiramidal trigonal y piramidal cuadrada. Las energías asociadas a estas estructuras son muy próximas. Las geometrías tetraédricas y plano cuadrada son comunes para complejos con índice de coordinación 4. Las geometrías tabuladas son geometrías ideales. Las estructuras reales están a veces distorsionadas, especialmente si los ligandos no son todos los mismos. Las distorsiones se deben a compensaciones de los desiguales campos eléctricos generados por los diferentes ligandos.

### Factores que influyen en la estabilidad de los complejos

La causa que más afecta a la estabilidad de un complejo es la fortaleza de la unión ligando-metal. La fortaleza de esta unión nos dará una medida de su estabilidad. Ya hemos dicho que un complejo será tanto más estable cuanto mayor sea la carga del catión, menor sea su tamaño y tenga más orbitales vacíos. Sin embargo, hay otra serie de causas que también influyen en la estabilidad de un complejo como son el efecto quelato, el tamaño del anillo, el efecto estérico.

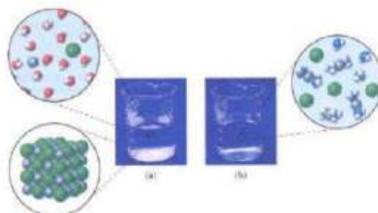
#### Efecto quelato:

Cuantos más uniones presente un mismo ligando con el catión central, más difícil será romperlas, y, por tanto, más estable será el complejo. La estabilidad de un complejo aumenta en general, si se sustituyen  $n$  ligandos monodentados por un ligando  $n$ -dentado.

El incremento en la estabilidad de los complejos con ligandos polidentados proviene principalmente de un efecto entrópico. Se puede entender con base en consideraciones termodinámicas las dos tendencias que rigen las reacciones químicas: la disminución de la entalpía (liberación de calor) y el aumento de entropía (mayor desorden).

## Aspecto cuantitativos de la relación precipitación

Disolución de precipitación por formación de complejos.

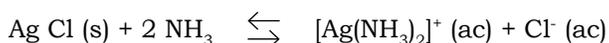


Formación de un ion complejo disolución de  $\text{AgCl (s)}$  en  $\text{NH}_3 \text{(aq)}$ .

a) Una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con exceso de  $\text{AgCl(s)}$ .

b) Cuando se añade  $\text{NH}_3\text{(aq)}$ , se disuelve el exceso de  $\text{AgCl(s)}$  por formación del ión complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Como se muestra en la figura anterior, cuando se añade  $\text{NH}_3\text{(aq)}$  de concentración moderada a una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con  $\text{AgCl(s)}$  sin disolver, el sólido se disuelve. La clave de este proceso de disolución es que los iones  $\text{Ag}^+$  del  $\text{AgCl}$  se combinan con moléculas de  $\text{NH}_3$  para formar iones  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , que junto con los iones  $\text{Cl}^-$  permanecen en disolución como el compuesto soluble de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ .



Existen dos equilibrios simultáneos:



El equilibrio de la segunda reacción está muy desplazado hacia la derecha, ya que  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , es un ión complejo estable. La concentración en el equilibrio de  $\text{Ag}^+ \text{(ac)}$  en el segundo equilibrio se mantiene tan baja que el producto iónico  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  no alcanza el valor de  $K_{ps}$  y el  $\text{AgCl}$  permanece en disolución.

## Nomenclatura de iones complejos:

En las fórmulas de los compuestos de coordinación van primero los cationes, y después los aniones, aunque en los nombres primero se nombra el anión, como se hace en los compuestos iónicos sencillos: cloruro de sodio, NaCl.

Los aniones que actúan como ligandos se nombran utilizando la terminación o. Normalmente, las terminaciones uro cambian a o, las terminaciones ito y ato no cambian.

Las moléculas neutras que actúan como ligandos generalmente no modifican su nombre. Por ejemplo, el nombre etilendiamina se utiliza tanto para la molécula libre como para el ligando. Acuo, amin, carbonilo, y nitrosilo son las principales excepciones.

El número de ligandos de un determinado tipo, se indica con un prefijo. Los prefijos habituales son mono=1, di=2, tri=3, tetra=4, penta=5 y hexa=6. El prefijo mono se suele omitir. Si el nombre del ligando es un nombre compuesto que a su vez contiene un prefijo numérico como etilendiamina, se encierra el nombre con un paréntesis precedido por bis=2, tris=3, tetrakis=4, y así sucesivamente.

Así, dicloro significa dos iones Cl<sup>-</sup> como ligandos, pentaacuo significa cinco moléculas de H<sub>2</sub>O. Para indicar la presencia de dos ligandos etilendiamina (en), escribimos EN (etilendiamina).

Para nombrar un complejo, se nombran primero los ligandos por orden alfabético, seguidos por el nombre del metal central. El estado de oxidación del metal central se indica con números romanos. Si el complejo es un anión, el metal lleva la terminación -atoII. Los prefijos (di, tri, bis, tris,...) no se tienen en cuenta al establecer el orden alfabético. Así, el nombre de [CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> es el ión tetraacuodiclorocromo (III); de [CoCl<sub>2</sub>(en)]<sup>+</sup> es el ión diclorobis(etilendiamina)cobalto(III) y de [Cr(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> es el ion tetrahidroxocromato (III). Para los aniones complejos de algunos metales, se utiliza el nombre en latín dado en la siguiente tabla. Así el de [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> es el ión tetraclorocuprato (II).

Al escribir la fórmula de un complejo, se escribe primero el símbolo químico del metal central, seguido de las fórmulas de los aniones y después las moléculas neutras. Si hay dos o más aniones o moléculas neutras diferentes como ligandos, se escriben en orden alfabético de acuerdo con el primer símbolo químico de sus fórmulas. Así, en la fórmula del ion tetraamincloronitrocobalto (III), el Cl<sup>-</sup> precede al NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, y ambos se colocan antes de las moléculas neutras de NH<sub>3</sub>: de [CoCl(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Nombres de algunos metales en los aniones		
Hierro	—————>	Ferrato
Cobre	—————>	Cuprato
Estaño	—————>	Estannato
Plata	—————>	Argentato
Plomo	—————>	Plumbato
Oro	—————>	Aurato

Nombres comunes o vulgares: ferrocianuro para el de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  y ferricianuro para el de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Estos nombres vulgares indican el estado de oxidación de los iones metálicos centrales mediante las designaciones o e i (o para el ión ferroso,  $\text{Fe}^{2+}$ , en el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e i para el ión férrico,  $\text{Fe}^{3+}$ , en el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ). Sin embargo estos nombres vulgares no indican que los iones metálicos tienen un número de coordinación 6. Los nombres sistemáticos, hexacianoferrato(II) y hexacianoferrato(III), dan más información.

Molécula	Nombre	Nombre como ligando
Moléculas neutras		
NH <sub>3</sub>	Amoníaco	Amin
H <sub>2</sub> O	Agua	Acua
CO	Monóxido de carbono	Carbonil
PH <sub>3</sub>	Fosfina	Fosfin
NO	Oxido nítrico	Nitrosil
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Metilamina	Metilamina
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Piridina	Piridina
Aniones		
F <sup>-</sup>	Fluoruro	Fluoro
Cl <sup>-</sup>	Cloruro	Cloro
Br <sup>-</sup>	Bromuro	Bromo
I <sup>-</sup>	Ioduro	Yodo
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Anión óxido	Oxo
OH <sup>-</sup>	Hidróxido	Hidroxo
-CN	Cianuro	Ciano
CN <sup>-</sup>	Isocianuro	Isociano
SO <sub>4</sub>	Sulfato	Sulfato
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Tiosulfato	Tiosulfato
NO <sup>-</sup>	Nitrito	Nitrito-N o Nitro
ONO <sup>-</sup>	Nitrito	Nitrito-O
-SCN	Sulfocianuro	Tiocianato-S
-NCS	Sulfocianuro	Tiocianato-N

Ventajas.- Se necesita muy poca cantidad de muestra y un corto espacio de tiempo.

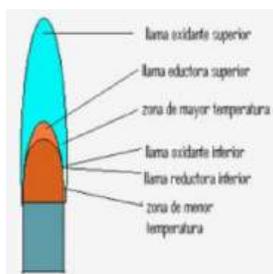
Importancia.- Muy útiles en el análisis mineralógico. Al realizarse sobre la muestra original sin necesidad de ninguna transformación previa, permite obtener indicaciones sobre el tratamiento a que esta debe someterse, tanto en lo que se refiere a métodos de disolución y disgregación como a la posterior marcha a seguir.

#### 1.- Ensayos de coloración a la llama

Consiste en someter la muestra a la llama producida por un mechero con la ayuda de un hilo de platino o micrón humedecido con HCl para ayudar a la volatilización, la llama adquiere un color característico que puede permitir la identificación del elemento.

Esto se debe a que ciertos metales se volatilizan en la llama no luminosa de bunsen y le imparten colores característicos. Los cloruros se encuentran entre los compuestos más volátiles y se los prepara mezclando el compuesto con un poco de HCl antes de efectuar los ensayos. La técnica es la siguiente:

Se emplea un alambre delgado de platino de unos 5 cm. de largo, fijado (por fusión) en el extremo de un tubo o varilla de vidrio que sirve de soporte. Primero se limpia bien el alambre de platino sumergiéndolo en un tubo de ensayo que contiene HCl, y calentándolo, luego, en la zona de fusión de la llama de bunsen el alambre está limpio cuando no imparte ningún color a la llama. Se introduce el alambre en HCl, después se toca la sustancia de modo que se adquiere al alambre una pequeña porción. Después se lo introduce a la llama oxidante inferior y se observa el color que imparte a la llama. Las sustancias menos volátiles se calientan en la zona de fusión; de este modo se aprovecha la diferencia de volatilidad para distinguir los componentes de un mezcla.



El origen de los colores de la llama (espectro de emisión)

#### Origen De Los Colores

El color es un fenómeno físico de la luz o de la visión, asociado con las diferentes longitudes de onda en la zona visible del espectro electromagnético. La percepción del color es un proceso neurofisiológico muy complejo.

La luz visible está formada por vibraciones electromagnéticas cuyas longitudes de onda van de unos 350 a unos 750 nanómetros (milmillonésimas de metro). La luz con longitud de onda de 750 nanómetros se percibe como roja, y la luz con la longitud de onda de 350 nanómetros se percibe como violeta. Las luces de longitudes de onda intermedias se perciben como azul, verde, amarilla o anaranjada.

Todos los objetos tienen la propiedad de absorber y reflejar o emitir ciertas radiaciones electromagnéticas. La mayoría de los colores que experimentamos normalmente son mezclas de longitudes de onda y reflejan o emiten las demás; estas longitudes de onda reflejadas o emitidas son las que producen sensación de color.

#### Origen De Los Colores en la Llama del Mechero

Los átomos y los iones están constituidos en su interior, por una parte central muy densa, cargada positivamente, denominada núcleo y por partículas negativas llamadas electrones, los cuales rodean al núcleo a distancias relativamente grandes. De acuerdo a la teoría cuántica, estos electrones ocupan un cierto número de niveles de energía discreta. Resulta evidente, por lo tanto, creer que la transición de un electrón de un nivel a otro debe venir acompañada por la emisión o absorción de una cantidad de energía discreta, cuya magnitud dependerá de la energía de cada uno de los niveles entre los cuales ocurre la transición y, consecuentemente, de la carga nuclear y del número de electrones involucrados. Si en un átomo poli electrónico, un electrón salta de un nivel de energía  $E_1$  a un nivel de energía  $E_2$ , la energía de la transición electrónica,  $D E$ , es igual a  $E_2 - E_1$ . Si  $E_2$  representa un nivel de energía inferior a  $E_1$ , entonces, la transición viene acompañada por la emisión de una cantidad  $D E$  de energía (en forma de luz), la cual está relacionada con la longitud de onda de luz emitida por la ecuación:

$$D E = (hc)/\lambda$$

Dónde:

h	=	Constante de Planck
c	=	Velocidad de la Luz
l	=	Longitud de Onda de la Luz Emitida

$$D E = hu$$

En otras palabras, la energía de una transición electrónica es inversamente proporcional a la longitud de onda de la luz emitida o absorbida y directamente proporcional a la frecuencia de radiación.

Un espectro atómico está compuesto por una o más longitudes de onda. Debido a que los elementos tienen diferente carga nuclear, diferente tamaño y diferente número de electrones, es razonable concluir que cada elemento está caracterizado por un espectro atómico, el cual es diferente al de cualquier otro elemento.

El espectro a la llama de los compuestos de los metales alcalinos es un espectro atómico de emisión y se representan como líneas espectrales discretas.

A continuación se presenta una tabla con algunos de los elementos que imparten colores característicos a la llama.

Elemento	Color de la llama	Intensidad	(A)
Ba	Verde claro	Baja	5.150
Ca	Rojo - Anaranjado	Media	6.060
Cu	Azul verde - intenso	Media	5.79 - 5.850
Cr	Amarillo	Media	5.79 - 5.850
Cs	Rojo claro	Media	6.520 - 6.940
In	Violeta - Rosado	Media	4.510
K	Violeta	Alta	4.044
Li	Rojo - Intenso	Alta	6.710
Na	Amarillo	Muy alta	5.890 - 5.896
Pb	Azul Gris Claro	Escasa	-----
Sr	Rojo	Media	6.620 - 6.880

### Ensayos a la llama (discusión)

Los vapores de ciertos elementos imparten un color característico a la llama. Esta propiedad es usada en la identificación de varios elementos metálicos como sodio, calcio, etc... La coloración en la llama es causada por un cambio en los niveles de energía de algunos

electrones de los átomos de los elementos. Para un elemento particular la coloración de la llama es siempre la misma, independientemente de si el elemento se encuentra en estado libre o combinado con otros.

#### Ensayos a la llama en las mezclas

En una mezcla cada elemento exhibe a la llama su propia coloración, independientemente de los demás componentes. Por lo tanto, el color a la llama para una mezcla de elementos estará compuesto por todos los colores de sus componentes. Ciertos colores sin embargo, son más intensos y más brillantes, enmascarando a aquellos de menor intensidad. El color amarillo del sodio, por ejemplo, opacará parcialmente a todos los demás. Por esto un ensayo a la llama ordinario no resulta de mucha utilidad en la identificación de las mezclas. En estos casos es recomendable usar filtros de color, o un espectroscopio. Usualmente, la interferencia del sodio, en una mezcla donde los componentes sean sales de sodio y potasio, puede ser eliminada por medio de un vidrio azul de cobalto, el cual absorbe la luz amarilla pero transmite la luz violeta del potasio. Por medio de ese filtro es posible detectar la llama violeta del potasio aún en presencia del sodio.

#### 2.- Coloración a la perla:

Algunas sustancias fundidas en el extremo del hilo de platino dan unas perlas que toman diferentes colores según las sustancias que se agreguen en pequeña cantidad y según el carácter oxidante o reductor de la llama empleada. Las perlas pueden ser ácidas (bórax, sal de fosfato) o alcalinas (carbonatos de sodio o potasio)

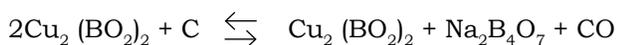
Cuando una muestra sólida inorgánica es sometida a un calentamiento en la flama ésta se oxida o se reduce. Para poder identificar los productos de la oxidación o la reducción se requiere de un medio que sea capaz de absorberlos y retenerlos; si la sustancia tiene color se utiliza el bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), pero si es incolora o blanca se usa la sal de fosfato de sodio y amonio ( $\text{NaNH}_4 \text{HPO}_4$ ). Estas dos sustancias al calentarse se deshidratan y funden produciendo unas perlas vítreas transparentes.

Si éstas se calientan nuevamente sin llegar a la fusión y se ponen en contacto con unas partículas de muestra, la perla las absorbe y al calentarla actúa como ácido formando los boratos y ortofosfatos de los cationes con los que se combina.

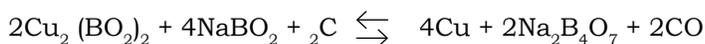
Si el catión tiene varios números de oxidación, el color que se produce en la perla en la zona oxidante puede ser diferente al que se produce en la zona reductora; estos colores son característicos de cada catión.

Las reacciones que tienen lugar entre la muestra y el medio en las diferentes zonas de la flama se pueden ilustrar tomando como ejemplo el  $\text{Cu}^{+2}$ :

En condiciones reductoras (presencia del carbono de los gases reductores del mechero).



Perla incolora.



Perla café rojizo.

La coloración resultante de las perlas depende del catión presente en la muestra, de las condiciones (oxidantes o reductoras), de la temperatura y de la cantidad de muestra.

2.1. Ensayos en la perla de Bórax.- Un alambre de platino similar al empleado en los ensayos a la llama se emplea para los ensayos mediante la perla de bórax. Se dobla en redondo, el extremo libre del alambre de platino para formar un pequeño anillo a través del cual pueda pasar una cerilla común. El anillo se calienta en la llama de bunsen hasta el rojo y luego se introduce rápidamente en bórax pulverizado. El polvo adherido se mantiene en la parte más caliente de la llama; la sal se hincha al perder su agua de cristalización y luego se contrae dentro del anillo formando una perla vítrea incolora, transparente que se compone de una mezcla de meta borato de sodio y anhídrido bórico



La perla se humedece y se toca la sustancia finamente pulverizada de modo que una pequeña cantidad de la misma se adhiere a la perla. Es importante emplear una pequeña cantidad de sustancia, pues, de otro modo la perla se tornara oscura y opaca por el calentamiento subsiguiente. La perla con la sustancia adherida se calienta primero en la llama reductora inferior, se deja enfriar y se observa el color. Después se calienta en la llama oxidante inferior, se deja enfriar y de nuevo se observa el color.

Se obtienen colores característicos con sales de cobre, hierro, cromo, manganeso, cobalto y níquel.

Después de cada ensayo, se saca la perla del alambre, calentándolo a fusión y después de sacudirla, para eliminar la perla fundida, se sumerge el alambre en un recipiente con agua. La perla de bórax proporciona, también, un método excelente para limpiar el alambre de platino; la perla de bórax se hace correr de un extremo a otro del alambre repetidas veces mediante un calentamiento apropiado y, después, se la saca con una sacudida brusca.

Pasos para la Identificación de los Cationes

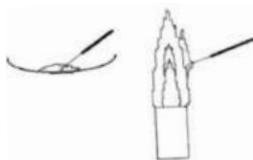
Tomar el asa con el alambre de Pt y se prepara la perla como se indicó en el paso no. Uno, cuidando de que quede transparente.

Impregne una pequeña porción de cada una de las sales acercándola a la punta del alambre de Pt (con la perla ya formada).

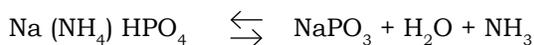
Examine la coloración que produce a la perla la muestra acercándola a la zona oxidante del mechero y posteriormente a la zona reductora.

Hacer las observaciones tanto en la zona fría como en la zona caliente.

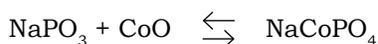
Limpiar el alambre de Pt con el HCl diluido entre un ensayo y el siguiente.



2.2.- Ensayo a la Perlas de fósforo: La perla se hace de modo similar a la del bórax, empleándose sal microcsmica,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . la perla es incolora, transparente y contiene metafosfato de sodio:

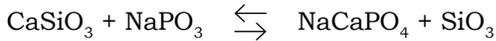


Que se combina con los óxidos metálicos dando ortofosfatos frecuentemente coloreados. Así con las sales de cobalto, se obtiene una perla de fosfato azul:



El vidrio de metafosfato de sodio difícilmente se combina con los anhídridos. La sílice en particular, no se disuelve en la perla de fosfato.

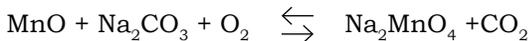
Cuando un silicato es frecuentemente calentado en la perla, se libera sílice y esta queda en suspensión en la perla en forma de una masa translúcida, llamada “esqueleto” de sílice que se ve en la perla durante y después de la fusión. Esta reacción se emplea para determinar silicatos:



Sin embargo, es de hacer notar que muchos silicatos se disuelven completamente en la perla de modo que, la ausencia del esqueleto de sílice no es prueba concluyente de la ausencia de silicatos.

En general, las perlas de bórax son más viscosas que las de fosfato, por lo que se adhieren mejor al anillo del alambre de platino. Los colores de los fosfatos son generalmente similares a los de las perlas de bórax y además, por lo común, son más intensos

2.3.- Ensayos a la Perla de carbonato de Sodio.- La perla de carbonato de sodio se prepara fundiendo una pequeña cantidad de carbonato de sodio en el anillo del alambre de platino en la llama de bunsen; se obtiene una perla blanca, opaca. Si se la humedece y se toca nitrato de potasio para que se adhiera un poco del mismo, después, una pequeña cantidad de un compuesto de magnesio y se calienta en la llama oxidante, se obtiene una perla verde de manganeso de sodio:



Δ →

Con compuestos de cromo se obtiene una perla amarilla debido a la formación de un Cromato de sodio:

↑



Reacciones de los elementos dados:

- PLATA
  - 1)  $2\text{AgNO}_3 + \text{NaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaNO}_3$
  - 2)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
  - 3)  $2\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 4\text{Ag}^0 + \text{O}_2 \uparrow$
  
- PLOMO
  - 1)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{PbCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$
  - 2)  $\text{PbCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{PbO} + \text{CO}_2 \uparrow$
  - 3)  $\text{PbO} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Pb}^0 + \text{O}_2 \uparrow$

- BISMUTO
  - 1)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Bi}(\text{CO}_3)_3 + \text{BiO}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow$
  - 2)  $2\text{BiO}_3 \xrightarrow{\Delta} 4\text{BiO} + 3\text{O}_2\uparrow$
- HIERRO
  - 1)  $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{NaNO}_3$
  - 2)  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow$
  - 3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\Delta} 4\text{Fe}^0 + 3\text{O}_2\uparrow$
- NIQUEL
  - 1)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NiCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$
  - 2)  $\text{NiCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NiO} + \text{CO}_2\uparrow$
  - 3)  $\text{NiO} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ni} + \text{O}_2\uparrow$
- ALUMINIO
  - 1)  $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4$
  - 2)  $2\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2\uparrow$
  - 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Co}(\text{AlO}_2)_2 + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2\uparrow$
- ZINC
  - 1)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CoZnO}_2 + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

Observaciones:

PLATA. Se hacen gránulos color plata y la aureola sobre el carbón es blanca, pero la comprobación es poco observable.

PLOMO. Forma una aureola café con una masa amarilla y forma gránulos de Pb metálico. Al agregar dicromato de potasio se forma un precipitado de color amarillo.

BISMUTO. Forma una aureola amarilla con blanco y gránulos metálicos, pero al adicionar hidróxido de sodio forma una solución violeta cuando debe notarse un precipitado color amarillo.

HIERRO. No forma aureola, solo unas láminas color gris oscuro y la comprobación produce el rojo oscuro deseado.

NIQUEL. Forma una aureola color café marrón con laminillas color verde.

ALUMINIO. Burbujea al contacto con el agua, muestra una aureola color blanco.

ZINC. Forma una masa infusible color verde con una aureola color blanco

4.- Ensayos en tubo cerrado:

Consiste en someter a calentamiento la muestra en un tubo de ensayo cerrado donde no hay fenómenos de oxidación a falta de corriente de aire. Se observan cambios de color, fusión, volatilización (olor), sublimación y disociaciones.

Cambios de color: El  $\text{SnO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  son blancos en frío y amarillos en caliente. Sales de Cu, Ni, Mn, Au, Ag, Fe, se vuelven pardas y negras por formarse óxidos.

Los óxidos de Bi y Cd son pardos en calientes y el óxido de Pb es amarillo.

Fusión.- Las sales hidratadas difícilmente fusibles presentan o la fusión acuosa. Las sales anhidras fácilmente fusibles presentan fusión ígnea. Ej. Hidróxidos alcalinos,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ , etc. Otras sales hidratadas presentan ambas fusiones.

Sublimación.- Los sublimados pueden ser:

Blancos: sales de amonio,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ , cloruros de Cd, Hg, Sn, Pb.

Amarillos: S,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , tiosulfatos alcalinos

Rojos:  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Rojo Violeta:  $\text{I}_2$

Azul:  $\text{COCl}_2$

Gris metálico: As, Se,  $\text{HgS}$ , Hg.

Desprendimiento de gases y vapores:

Gases incoloros e inodoros:

Oxígeno.- (nativa combustión o llama), procede de nitrato, nitritos, cloratos, yodatos, bromatos, peróxidos, etc.

$\text{CO}$ .- (arde con la llama azul), procede de oxalatos, formiatos, etc.

$\text{CO}_2$ .- (forma precipitado blanco con agua de barita. Procede de carbonatos.

Gases incoloro pero con olor:

Cianógeno (arde con la llama purpurea), es venenoso, procede de cianuros:  $\text{AgCN}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , ferricianuros.

$\text{H}_2\text{S}$ , (arde con llama azul) se reconoce con papel de acetato de plomo, procede de sulfuros, tiosulfatos.

$\text{SO}_2$  (se reconoce por su olor), se reconoce con papel de almidón y  $\text{KIO}_3$ , procede de tiosulfatos, sulfito, sulfato, azufre.

Amoniaco, con papel de tornasol. De sales amoniacaes, bases orgánicas nitrogenadas

Gases coloreados:

Amarillos: cloro, procede de cloruros:  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_4$ .

5.- Ensayos en tubo abierto.-

En este caso, además de las reacciones que se producen en el de tubo cerrado, debidas a la acción del calor, se suman las debidas al oxígeno del aire caliente que oxida el azufre, arseniuros, sulfuros, etc.

Se producirá gases olorosos,  $\text{SO}_2$ , vapores arsenicales y amoniaco.

Sublimación: blanco: compuestos arsenicales y de antimonio, selenio, sales de amonio. Rojo: tíoantimoniato Amarillo: compuestos de mercurio.

# Ensayos por vía húmeda

## I. Fundamento

Este tipo de ensayos se basa en las reacciones químicas que se producen entre una solución en la cual se desea identificar o reconocer la presencia de una sustancia o componente(s) para formar otros compuestos con características y propiedades conocidas (Soluciones)

## II. Objetivos

1. Identificar elementos (iones) o componentes en una solución.
2. Conocer las sustancias específicas para el reconocimiento de aniones y cationes.
3. Conocer las diversas formas de identificación en los análisis por vía húmeda.

## III. Marco teórico

### Reacciones por Vía Húmeda:

Las reacciones analíticas por vía húmeda pueden clasificarse según los cuatro tipos fundamentales que se indican a continuación:

\* Reacciones ácido-base. Que implican una transferencia de protones.

\* Reacciones de formación de complejos. En las que se produce una transferencia de iones o moléculas.

\* Reacciones de precipitación. En las que además de haber un intercambio de iones o moléculas tienen lugar la aparición de una fase sólida.

\* Reacciones redox. Que entrañan un intercambio de electrones.

### Electrólisis:

La electrólisis es un proceso para separar un compuesto en los elementos que lo conforman, usando para ello la electricidad. La palabra electrólisis viene

de las raíces electro, electricidad y lisis, separación. El proceso consiste en:

\* Se funde o se disuelve el electrólito en un determinado solvente, con el fin de que dicha sustancia se separe en iones (ionización).

\* Se aplica una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica y sumergida en la disolución. El electrodo conectado al polo negativo se conoce como cátodo, y el conectado al positivo como ánodo.

\* Electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones negativos, o aniones, son atraídos y se desplazan hacia el ánodo, mientras que los iones positivos, o cationes, son atraídos y se desplazan hacia el cátodo.

#### IV. Parte experimental

##### 1. Materiales:

- Tubos de ensayo
- Gradilla
- Bagueta
- Piseta
- Pipeta
- Bombilla
- Beacker

##### 1.1. Reactivos:

- Cloruro de sodio
- Nitrato plata
- Cloruro de bario
- Cromato de potasio
- Nitrato de plomo
- Carbonato de sodio
- Agua destilada
- Ácido sulfúrico
- Nitrito de sodio
- Ácido clorhídrico
- Cloruro de amonio
- Hidróxido de sodio
- Sulfuro de sodio
- Sulfato de cobre
- Hidróxido de amonio
- Solución de sulfanilamida
- N-1 naftiletilendiamida

- Ioduro de potasio
- Solución de almidón
- Cloruro férrico
- Sulfocianuro de potasio

#### Reactivos

##### 1. Metodología:

##### 2.2. Formación de precipitados:

a) Determinación de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) Colocar una cantidad mínima de Cloruro de sodio en un tubo de ensayo. Hacer una disolución con agua destilada. Luego agregar una solución de nitrato de plata hasta la formación de un precipitado.

##### Cloruros

b) Determinación del bario ( $\text{Ba}^{++}$ ) En un tubo de ensayo preparar una solución de cloruro de bario. Agregar cromato de potasio hasta que se forme un precipitado.

##### Plomo

##### c) Determinación del plomo II ( $\text{Pb}^{++}$ )

Preparar en un tubo de ensayo una solución de nitrato de plomo, con agua destilada. Luego adicionar el cromato de potasio o ioduro de potasio, hasta observar el correspondiente precipitado.

##### 2.3 Desprendimiento de gases

##### a) Determinación de carbonatos

Preparar en un tubo de ensayo una solución de carbonato de sodio con agua destilada. Agregar unas gotas de ácido clorhídrico. Anotar lo observado. Luego calentarlo al mechero y observar.

b) Determinación de amonio Preparar una solución de cloruro de amonio con agua destilada. Agregar unas gotas de una solución de hidróxido de sodio. Anotar lo observado.

c) Determinación de sulfuros en un tubo de ensayo preparar una solución de sulfuro de sodio con agua destilada. Agregar unas gotas de ácido clorhídrico. Anotar lo observado.

##### 2.4. Cambios de color:

##### a) Determinación de Cobre:

Preparar en un tubo de ensayo una solución diluida de sulfato de cobre. Agregar unas gotas de hidróxido de amonio hasta la formación del complejo de cobre.

b) Determinación de Nitritos En un tubo de ensayo preparar una solución diluida de nitrito de sodio. Darle un medio ácido con unas gotas de ácido sulfúrico. Agregar 0.5ml de una solución de sulfanilamida y 0.5 ml de n-1 naftiletilendiamida.

c) Determinación de Yodo:

En un tubo de ensayo preparar una solución diluida de ioduro de potasio. Agregar unas 3 gotas de ácido sulfúrico para darle el medio adecuado. Luego adicionar unas gotas de una solución de almidón.

d) Determinación de Hierro:

Preparar una solución diluida de cloruro férrico. Agregar unas 3 gotas de ácido sulfúrico diluido, para darle el medio necesario. Luego adicionar unas gotas de una solución de sulfocianuro de potasio hasta la formación de un precipitado.

V: Resultados

Precipitados	Solución + Reactivos a utilizar	Precipitados	Características
Determinación de Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	Cloruro de Sodio (NaCl) + H <sub>2</sub> O y Nitrato de (Ag NO <sub>3</sub> )	Cloruro AgCl	Blanco, forma de lluvia
Determinación del Bario (Ba <sup>**</sup> )	Cloruro de Bario (Ba Cl <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> O y Cromato de Potasio (K <sub>2</sub> CrO <sub>2</sub> )	Cromato de Ba BaCrO <sub>4</sub>	Amarillo suave en forma parcial
Determinación del Plomo (Pb <sup>**</sup> )	Nitrato de Plomo Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O y Cromato de potasio (K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	Cromato de Pb PbCrO <sub>4</sub>	Amarillo intenso en masas chicas

### 3. Desprendimiento de gases:

Liberación de gases	Solución + Reactivos a utilizar	- Gas	Características
Determinación de carbonatos (CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Carbonato de Sodio Na <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) + H <sub>2</sub> O y Ácido Clorhídrico (HCl)	Dióxido de C CO <sub>2</sub>	Burbujea, efecto efervescente.
Determinación de Amonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Cloruro de Amonio (NH <sub>4</sub> ) Cl + H <sub>2</sub> O e Hidróxido de Sodio (NaOH)	2NH <sub>3</sub>	Burbujea, el gas es apenas visible
Determinación de Sulfuros (S <sup>2-</sup> )	Sulfuro de Sodio (Na <sub>2</sub> S) + H <sub>2</sub> O y Ácido Clorhídrico (HCl)	H <sub>2</sub> S	Burbujea, gas de un color celeste

## 4. Cambios de color:

Coloración	Solución + Reactivos a utilizar	Colorante	Características
Determinación de (Cu <sup>++</sup> )	Sulfato de cobre Cu(SO <sub>4</sub> ) + Hidróxido de Amonio NH <sub>4</sub> (OH) -Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Cu(OH) <sub>2</sub>	Un color estático celeste
Determinación de Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Nitrito de Sodio Na(NO <sub>2</sub> ) + Ácido Sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 de sulfanilamida – 0,5 naftiletilendiamida	2HNO <sub>2</sub>	Morado fuerte a un purpura intenso
Determinación de (I <sup>-</sup> )	Ioduro de Potasio (IK) + Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + - Almidón al 3%	2HI	Azul fuerte casi dando la impresión a que fuera negro
Determinación de Hierro (Fe <sup>+++</sup> )	Cloruro Férrico (Fe Cl <sub>3</sub> ) + Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> ) + - Sulfocianuro de Potasio KSCN	2Fe (SCN) <sub>3</sub>	Rojo fuerte parecido al color de la sangre

1.

- $\text{AgHO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$
- $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{BaCrO}_4$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{PbCrO}_4$

2.

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$
- $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}_2$
- $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$

3.

- $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{CuOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$
- $2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{SCNK} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl}$

## VI. Discusiones

\* (Moeller, 1961) Las reacciones por vía húmeda se efectúan con sustancias en solución, las cuales producen reacciones ya sea por la formación de un precipitado, por el desprendimiento de un gas o por un cambio de color.

En nuestra práctica de método por vía húmeda se pudo observar los tipos de soluciones con la cual se trabajaba y los resultados de estos después de aplicarles distintos reactivos obteniendo diferentes tonalidades de colores desprendimiento de gases y formación de precipitados.

\* (Moeller, 1961) El sulfuro de hidrógeno es un gas que tiene un olor a huevo podrido, lo cual coincidió con lo obtenido en la práctica por la combinación de  $\text{SNa}_2$  y el  $\text{HCl}$ .

\* (Buscarons y Vallvey, 1986) Las reacciones en húmedo se realizan comúnmente entre iones simples o complejos, y al emplear estas reacciones se observa directamente no los elementos sino los iones por ellos formados.

\* (Brumbley, 1988) La vía húmeda opera con la sustancia problema disuelta, generalmente, en agua o en ácidos y emplea reactivos igualmente en solución.

## VII. Conclusiones

\* En el caso de desprendimiento de gases el Carbonato de Sodio  $\text{Na}_2(\text{CO}_3) + \text{H}_2\text{O}$  y Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) vemos que se forma  $\text{NaCl}$  cloruro de sodio (sal de mesa)  $\text{NaHCO}_3$  bicarbonato de sodio. Por lo que al mezclarlos, se observara una reacción de efervescencia o burbujeo (provocada por la reacción del ácido y la sal) y cuando se consuma, quedará el tubo impregnado con un polvo blanco, formado por la sal y el bicarbonato de sodio.

\* Cuando se va a efectuar una reacción en la que se produce un precipitado se debe verificar que la solución en análisis y el reactivo estén absolutamente libres de partículas en suspensión De no ser así primero se deben filtrar las soluciones.

\* En la prueba de formación de precipitados con el nitrato de plata en agua destilada y en agua de caño, observamos que efectivamente en esta última encontramos ion cloruro.

\* En el caso del ioduro de potasio, solo es necesario una pequeña concentración de este reactivo para que el cambio de color sea intenso.

\* Las soluciones de sulfanilamida y la solución n-1 naftiletildiamida pueden ser llamadas también Peter Gries.

\* Cada solución utilizada, ya sea sulfato de cobre, nitrito de sodio, etc; nos dan diversos y vistosos colores cuando reaccionan con otros reactivos.

\* Al igual que en el cambio de color en la formación de precipitados, los colores de estos precipitados varía de acuerdo al reactivo utilizado.

\* En soluciones de ácido Sulfúrico o Nítrico con un reductor Sulfato ferroso o ácido oxálico pierden su color.

## VIII. Observaciones

\* Siempre que trabajemos con sustancias y raciones químicas

tener en cuenta los implementos de seguridad para cada persona, y los materiales de limpieza para cualquier eventualidad.

\* Considerar las medidas de los reactivos o soluciones para que los resultados sean los esperados.

\* Para saber cuándo existe desprendimiento de gases es importante la utilización del mechero.

\* Seguir la metodología paso a paso para obtener buenos resultados.

\* Para la observación del desprendimiento de gases es importante considerar que el tubo que contiene las muestras, debe estar un largo periodo en el mechero.

\* El ácido nítrico puede ser reemplazado por el ácido sulfúrico para el cambio de color en el caso del hierro.



# Cationes

## Metales del grupo 1

### Iones plata, plumboso y mercurioso

#### PLATA:

Estado natural.- la plata se encuentra al estado libre en la naturaleza, hecho que está en armonía con su posición en la parte baja de la serie de f.e.m. combinada con otros elementos se encuentra en los minerales: argentita,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; pirargirita,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  y corargirita (plata cornea),  $\text{AgCl}$ . La argentita se encuentra asociada con muchos minerales de cobre y plomo. Estos constituyen el origen principal de la plata del comercio.

Propiedades.-la plata es un metal blanco, de densidad 10,5 y punto de fusión  $961^\circ\text{C}$ . Es maleable y dúctil. Expuesta al aire puro, permanece inalterable, pero se ennegrece cuando contiene  $\text{H}_2\text{S}$  u otros compuestos de azufre, debido a la formación de  $\text{Ag}_2\text{S}$  negro. El mejor disolvente de la plata es el ácido nítrico, siendo el más eficaz el de concentración 1:1.

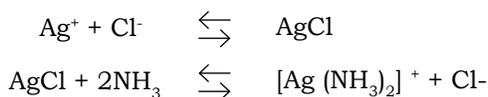
El  $\text{HCl}$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluidos no actúan sobre el metal, pero el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, en caliente, lo disuelve fácilmente formándose sulfato, con desprendimiento de  $\text{SO}_2$ . La acción del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y caliente se utiliza con frecuencia para extraer la plata de sus aleaciones con oro y platino. Los álcalis cáusticos no atacan a la plata (distinción del platino); por tanto, los crisoles las capsulas de plata se emplean siempre que se ha de fundir una substancia con sosa o potasa causticas.

El óxido más importante de plata es el  $\text{Ag}_2\text{O}$ , de color negro pardusco y muy soluble en agua. La solución acuosa, aún muy diluida, tiene reacción marcadamente alcalina. El óxido calentado a  $250^\circ$  se descompone en plata metálica y oxígeno. Reacciona con casi todos los ácidos para formar sales.

De las sales corrientes de plata, son fácilmente solubles en agua el nitrato y el fluoruro. El acetato, clorato, nitrito y sulfato son medianamente solubles. Todas las demás son poco solubles. Las sales de plata son todas blancas o incoloras, con las excepciones notables siguientes: bromuro (amarillo pálido) yoduro, arsenito y fosfato (amarillo), sulfuro (negro), cromato (rojo), arseniato (pardo rojizo), ferri cianuro (anaranjado).

#### Reacciones del ión plata

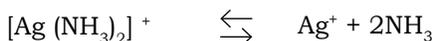
1. El ácido clorhídrico o un cloruro soluble da un precipitado blanco cuajoso de cloro de plata (AgCl), que se oscurece expuesto a la luz. El precipitado es insoluble en agua, siendo la solubilidad  $1,5 \times 10^{-3}$  gramos por litro; es también insoluble en ácidos diluidos. Tratado con solución de amoníaco<sup>1</sup>, el AgCl se disuelve, debido a la formación del ion complejo.



Se puede precipitar al AgCl de la solución amoniacal por adición de ácido nítrico o ion hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



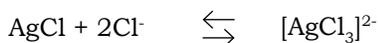
La reacción anterior no es una excepción, sino un caso bastante general del modo como un ion complejo muy estable ( $k=10^{-7}$  aproximadamente) puede disociarse completamente en sus componentes, si se eliminan uno o ambos componentes a medida que se forman. Una solución amoniacal de AgCl contiene no solamente todo el  $\text{Cl}^-$  (primitivamente existe en el AgCl) y el ion complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , sino también los productos de la disociación de este último:  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NH}_3$ , con los que se halla en equilibrio:



La reacción anterior solo se cumple en muy pequeña escala de izquierda a derecha, especialmente en presencia de un exceso de  $\text{NH}_3$ . Por consiguiente, la  $\text{C}_{\text{Ag}^+}$  es muy pequeña, añadiendo poco a poco  $\text{H}_3\text{O}^+$ , parte del  $\text{NH}_3$  se neutraliza con formación de  $\text{NH}_4^+$ . La disminución de

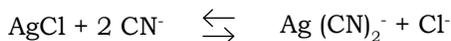
la  $\text{CNH}_3$ , produce la disociación del ion complejo, aumentando, por consiguiente, la  $\text{CAg}^+$ . Por adición continuada de  $\text{H}_3\text{O}^+$  se acelera la disociación del complejo, entonces no solamente se elimina el  $\text{NH}_3$  a medida que se forma, sino que la  $\text{CAg}^+$  adquiere pronto un valor tal, que hace que se precipite  $\text{AgCl}$  (principio de solubilidad). El lector comprenderá claramente que cuando la solución es acida todo el ion complejo se habrá disociado por completo y que todo el  $\text{Ag}^+$  se habrá prácticamente se habrá precipitado en forma de  $\text{AgCl}$  y todo el  $\text{NH}_3$  convertido en  $\text{NH}_4^+$ .

El cloruro de plata se disuelve un poco en  $\text{HCl}$  concentrado, así como en las soluciones concentradas de cloruros alcalinos, sobre todo con ayuda del calor. La solubilidad se debe probablemente a la formación del anión complejo  $\text{AgCl}_3^-$

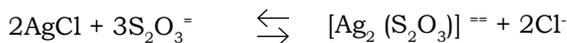


Por dilución, se precipita  $\text{AgCl}$ .

Las soluciones de cianuro potásico y tiosulfato sódico disuelven fácilmente el  $\text{AgCl}$ .



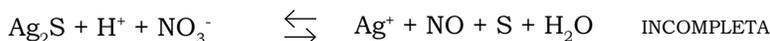
A partir de la solución de  $\text{AgCl}$  en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  se obtiene la sal compleja,  $(\text{Na}_2\text{SO}_3)_2 \cdot \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , o  $\text{Na}_4 [\text{Ag}_2 (\text{S}_2\text{O}_3)]$ ; por lo tanto la solución contiene probablemente el ion complejo  $[\text{Ag}_2 (\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{2-}$  y la igualdad iónica es, por consiguiente:



Primeramente se forma la sal insoluble  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , pero se disuelve en exceso de tiosulfato para producir el ion complejo indicado en la igualdad anterior. La reacción tiene una gran importancia en fotografía, porque mediante una solución de tiosulfato (hiposulfito) se disuelve el bromuro de plata no alterado. Al calentar cuidadosamente, el cloruro de plata funde sin descomponerse. El  $\text{AgCl}$  es algo soluble en solución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , por formarse  $[\text{HgCl}_4]^-$ . Otras propiedades del  $\text{AgCl}$  véanse en reacción 1 de cloruros.

2. El sulfuro de hidrogeno y los sulfuros solubles precipitan sulfuro de plata,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , negro, apenas soluble en agua. Su solubilidad es  $=1 \times 10^{-11}$  g por litro. Es insoluble en los ácidos diluidos, en frio, en los hidróxidos y sulfuros alcalinos y en las soluciones diluidas de cianuro potásico. En cambio, se disuelve fácilmente en ácido nítrico diluido, dando  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La acción del  $\text{HNO}_3$  diluido sobre el  $\text{Ag}_2\text{S}$  no es peculiar de este compuesto, pues se verifica una reacción análoga con los sulfuros de  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$  y los sulfuros de otros metales. Por consiguiente, ha de considerarse como general. Al formular la reacción, es mejor escribirla al principio en forma esquemática. Para ello es preciso conocer las sustancias reaccionantes y los productos de la reacción.



Esta es, evidentemente, una reacción redox y por tanto debe desdoblarse en dos reacciones, una de oxidación y otra de reducción. La igualdad parcial de oxidación es:



Para ajustar esta igualdad hay que añadir, evidentemente, 2 electrones a la parte derecha de la misma.

Ahora bien, la reacción (1) no puede tener lugar más que en presencia de alguna sustancia capaz de fijar los electrones eliminados. Este es el papel del oxidante, el ion nitrato. Cuando el ácido nítrico es diluido, el producto de la reducción es  $\text{NO}$ .

La segunda igualdad parcial se escribe así:

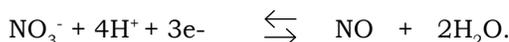


Es un hecho que esta reducción no se verifica, excepto en presencia de una elevada concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . En la igualdad anterior se observa que hay disponibles dos átomos de oxígeno. Estos requieren  $4\text{H}^+$  para formar  $2\text{H}_2\text{O}$ . Y la igualdad, por tanto, será ahora:

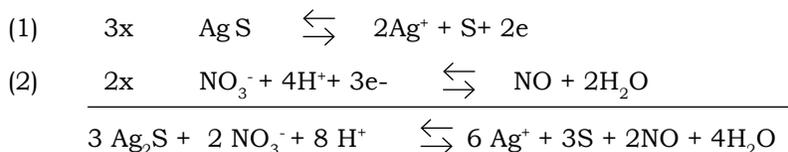


Esta es una igualdad iónica, que debe ajustarse eléctricamente.

La carga resultante de la izquierda es +3, mientras que la de la derecha es 0. Para igualar las cargas, deben añadirse 3 electrones al lado izquierdo, así:



Como la ganancia de electrones debe ser igual a la pérdida, habrá, necesariamente, que multiplicar la igualdad (1) por 3, y la (2) por 2, antes de combinarlas. Sumadas (1) y (2), tendremos:

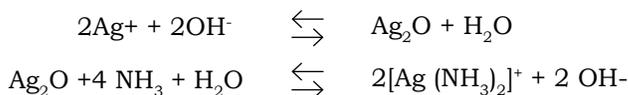


No es necesario, como regla, escribir la igualdad molecular correspondiente a cada igualdad iónica. Sin embargo, si para los cálculos fuese necesario en este caso, se puede hacerse fácilmente.

Como todo el H<sup>+</sup> lo suministra el HNO<sub>3</sub>, y se precisan 8H<sup>+</sup> en la igualdad, se desprende que se necesitan 8 moléculas de HNO<sub>3</sub>. Hay que hacer notar que en esta reacción solo dos de ellas obran como oxidantes. Las otras 6 necesitan para formar 6 Ag NO<sub>3</sub>. La igualdad molecular, entonces será:

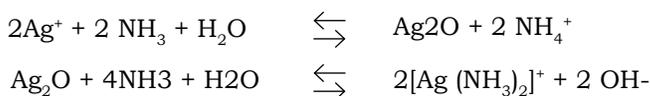


3. Los hidróxidos potásicos y sódicos producen un precipitado pardo de Ag<sub>2</sub>O, insoluble en exceso de reactivo. Se disuelve fácilmente en NH<sub>3</sub> y en ácido nítrico.



El hidróxido diamino-argentico es una base fuerte. En reposo se forma un nitruro muy explosivo, que tiene probablemente la formula Ag<sub>3</sub>N o Ag<sub>2</sub>NH.

4. El amoniaco añadido gota agota produce un precipitado negro-pardusco de Ag<sub>2</sub>O (como en la reacción 3), soluble en exceso de reactivo.



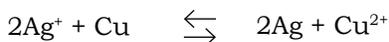
5. El carbonato sódico precipita carbonato de plata blanco,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , que se vuelve ligeramente amarillo, debido a la descomposición parcial de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_3$ .

6. Los bromuros y yoduros solubles precipitan, respectivamente,  $\text{AgBr}$  amarillo pálido y  $\text{AgI}$  amarillo que poseen propiedades semejantes a las del cloruro correspondiente.

Sin embargo, son más insolubles en agua que el cloruro. Un litro de agua a  $20^\circ$  disuelve  $8,4 \times 10^{-5}$ g. de  $\text{AgBr}$  y  $3,5 \times 10^{-6}$ g. de  $\text{AgI}$ . El  $\text{AgBr}$  es solo ligeramente soluble en  $\text{NH}_3$ , mientras que el  $\text{AgI}$  es prácticamente insoluble en este reactivo.

De manera análoga al  $\text{AgCl}$ , el bromuro y el yoduro se disuelven fácilmente en  $\text{KCN}$  y en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Son asimismo algo soluble en las soluciones concentradas de los haluros correspondientes.

7. El cobre, cinc, mercurio y hierro metálico, que se encuentran encima de la plata en la serie de f.e.m. reducirán los iones plata a plata metálica.



Fundándonos en ello, podemos reducir la plata de sus combinaciones insolubles, tales como a  $\text{AgCl}$  o  $\text{AgBr}$ . Si estas últimas se tratan con ácido sulfúrico diluido y cinc metálico, la plata se reducirá al estado metálico.



PLOMO:

Estado natural. Los principales minerales de plomo son: galena,  $\text{PbS}$ ; cerusita,  $\text{PbCO}_3$ ; anglesita,  $\text{PbSO}_4$ ; piromorfita,  $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_2$ , y crocoita,  $\text{PbCrO}_4$ .

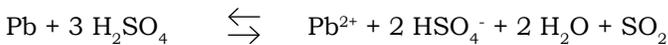
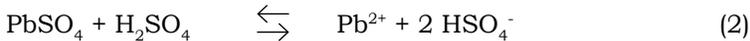
Propiedades. El plomo metálico es un metal gris azulado, blando, con 11,3 de densidad y punto de fusión  $327,4^\circ\text{C}$ .

Es maleable y dúctil. Recién cortado, el metal presenta una superficie brillante, que expuesta al aire se empaña muy pronto, debido

a la formación de una película de óxido. El plomo se ataca casi con la misma intensidad por todos los ácidos; si la sal resultante de la acción es soluble, el ataque continúa hasta completarse. De aquí que el ácido nítrico diluido y caliente disuelve rápidamente el metal. El ácido nítrico concentrado no ataca mucho al metal, porque este se recubre con una película de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , insoluble en el ácido concentrado. Por análoga razón, el  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$  diluidos y otros ácidos cuyas sales de plomo son insolubles, ejercen poca acción sobre el metal, porque en cada caso se forma una capa protectora de la sal insoluble. El  $\text{HCl}$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados y calientes disuelven al plomo, porque la capa protectora se disuelve en los ácidos concentrados. Con  $\text{HCl}$  concentrado se forma un ion complejo, según se indica en la igualdad siguiente:



En el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado se forma un bisulfato soluble.

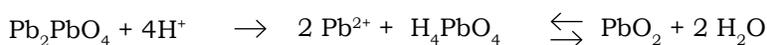


De los cinco óxidos que forma el plomo, solo tres son importantes. Estos son: litargirio,  $\text{PbO}$ ; minio o plomo rojo,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , y dióxido de plomo,  $\text{PbO}_2$ . El litargirio,  $\text{PbO}$ , es un polvo amarillo poco soluble en agua. La solución resultante tiene reacción alcalina, así que  $\text{PbO}$  es una base. De este óxido derivan todas las sales de plomo divalente. Se disuelven fácilmente en ácido nítrico diluido. El  $\text{PbO}_2$  y el  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  se pueden considerar como derivados del ácido orto plúmbico, siendo el primero el anhídrido y el último la sal de plomo. El ácido orto plúmbico es  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  o  $\text{H}_4\text{PbO}_4$ .

Reemplazando  $\text{H}_4$  por  $\text{Pb}_2$ , se tiene  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$  (plumbato de plomo) o  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (plomo rojo). De manera semejante se puede demostrar que el  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  es la sal de plomo del ácido meta-plúmbico,  $\text{H}_2\text{PbO}_3$ .

El dióxido de plomo  $\text{PbO}_2$ , es un polvo pardo, insoluble en agua y en ácido nítrico caliente. En presencia de cantidades pequeñas de un reductor, tal como alcohol, azúcar, ácido oxálico y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (esté funcionando como reductor), el ácido nítrico caliente disuelve fácilmente

tanto el  $\text{PbO}_2$  como el  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (véase también  $\text{MnO}_2$ ). El plomo rojo o minio,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , es un polvo rojo insoluble en agua. Calentado con ácido nítrico diluido y caliente, se disuelven dos tercios del plomo al estado de  $\text{Pb}^{2+}$ , en tanto que el otro tercio permanece como  $\text{PbO}_2$ . para disolver completamente el óxido en ácido nítrico, véase lo dicho anteriormente. El comportamiento del  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  con respecto al ácido nítrico, está en armonía con su constitución como sal de plomo del ácido orto plúmbico.



Si se calienta con ácido clorhídrico, lo mismo el  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  que el  $\text{PbO}_2$ , producen  $\text{PbCl}_2$  y cloro, de modo semejante al  $\text{MnO}_2$ .

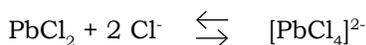
De las sales corrientes de plomo son fácilmente solubles en agua el nitrato, nitrito, clorato y acetato. El cloruro, bromuro y yoduro son pocos solubles, disminuyendo la solubilidad en el orden citado. Todas las otras sales son insolubles.

#### Reacciones del ión plomo

1. El ácido clorhídrico y los cloruros solubles dan, con las soluciones de las sales de plomo no demasiado diluidas, un precipitado blanco de  $\text{PbCl}_2$  algo soluble en agua fría y mucho más soluble en agua caliente.



Un litro de agua disuelven 9,9g. De  $\text{PbCl}_2$  a  $20^\circ$  y 33,4g a  $100^\circ$ . De la solución caliente, por enfriamiento, se separa  $\text{PbCl}_2$  en forma de agujas. El  $\text{PbCl}_2$  es menos soluble en  $\text{HCl}$  diluido o en solución de  $\text{NaCl}$  que en agua (efecto del ion común). si el ácido o la solución salina es concentrada, ocurre lo contrario, debido a la formación del ion complejo  $[\text{PbCl}_4]^-$ :



De la solución del ion complejo se precipita  $\text{PbCl}_2$  por dilución. La presencia de  $\text{HNO}_3$  muy concentrado impide la precipitación por  $\text{HCl}$  de cantidades grandes de plomo.

A pesar de la disminución que experimenta la solubilidad de  $\text{PbCl}_2$  cuando el agua contiene  $\text{HCl}$ , queda sin precipitar por  $\text{HCl}$  suficiente

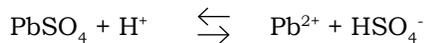
$\text{PbCl}_2$  para que este reactivo no sea adecuado para la investigación de cantidades pequeñas de plomo.

Por tanto: (1) el plomo se precipita e investiga en el grupo 1 solo cuando se encuentra en cantidades grandes y en ausencia de mucho ácido nítrico. (2) debido a su solubilidad relativamente grande, el  $\text{PbCl}_2$  nunca se precipita completamente en el grupo 1. (3) Si precipita en el grupo 1, se investigara también en el grupo 2, a causa de la sensibilidad mucho mayor del  $\text{H}_2\text{S}$  como precipitante del plomo. En el análisis sistemático, el plomo se precipita y se separa completamente en el grupo 2.

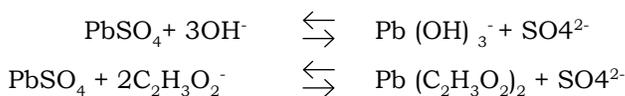
El amoniaco transforma el  $\text{PbCl}_2$  en un cloruro básico  $\text{Pb (OH) Cl}$ . Este es insoluble en agua, y tiene tendencia al estado coloidal y a pasar a través del filtro. Un exceso de  $\text{NH}_3$  transforma el  $\text{PbCl}_2$  en  $\text{Pb (OH)}_2$ .

2. El ácido sulfúrico diluido y los sulfatos solubles precipitan  $\text{PbSO}_4$  blanco, prácticamente insoluble en agua ( $4,3 \times 10^{-2}$  g. por litro), pero mucho más insoluble en ácido sulfúrico diluido o en alcohol. Por esta razón, al precipitar el plomo de soluciones diluidas, es conveniente añadir un exceso de ácido sulfúrico diluido.

El sulfato de plomo es algo soluble en ácido nítrico diluido, debido a la formación del ácido  $\text{HSO}_4^-$ , relativamente débil.

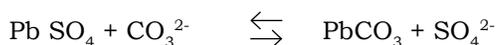


Para precipitar completamente el plomo al estado de sulfato, se ha de evaporar la solución, después de la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hasta que aparezcan humos de  $\text{SO}_3$ . En esta operación se eliminan los ácidos volátiles tales como  $\text{HNO}_3$ , o  $\text{HCl}$ , que tienen una acción disolvente sobre el  $\text{PbSO}_4$ . Una vez fría, se trata la mezcla con agua, quedando prácticamente separado todo el plomo al estado de  $\text{PbSO}_4$ . Los álcalis cáusticos y las soluciones acuosas concentradas calientes de acetato o tartrato amónico disuelven fácilmente el sulfato de plomo. Se puede re precipitar el sulfato de plomo de estas soluciones añadiendo ácido sulfúrico diluido.



La solución de  $\text{PbSO}_4$  en acetato amónico es debida a la formación de  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , el cual está muy poco ionizado en presencia de exceso de ion acetato. Con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido, la reacción anterior tiene lugar en sentido contrario, precipitándose  $\text{PbSO}_4$ . De la solución de  $\text{PbSO}_4$  en  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , el cromato potásico precipita  $\text{PbCrO}_4$  (véase más adelante).

El  $\text{PbSO}_4$  se transforma rápidamente en el correspondiente carbonato al hervirlo con una solución concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



El  $\text{PbCO}_3$  es más insoluble que el  $\text{PbSO}_4$ ; la solubilidad del primero es  $6 \times 10^{-4}$ g. Por litro. Por tanto, en presencia de exceso de  $\text{CO}_3^{2-}$ , la reacción tiene lugar hacia la derecha. Se utiliza esta reacción para conseguir la disolución del  $\text{PbSO}_4$ , cuando se halla mezclado con otras sustancias insolubles.

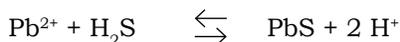
3. El cromato potásico precipita cromato de plomo,  $\text{PbCrO}_4$ , amarillo, fácilmente soluble en hidróxido sódico, soluble con dificultad en ácido nítrico diluido, pero insoluble en amoníaco y en ácido acético. Es solo muy poco soluble en agua ( $2 \times 10^{-4}$ g. por litro).



De la solución de  $\text{PbSO}_4$  en acetato amónico, el cromato potásico precipita cuantitativamente  $\text{PbCrO}_4$ .

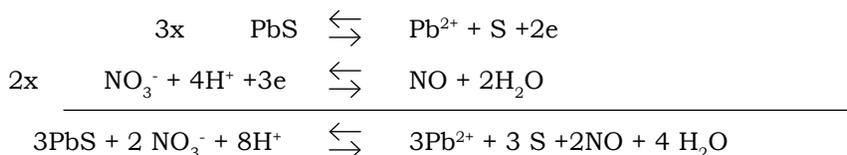


4. El sulfuro de hidrogeno precipita  $\text{PbS}$  negro de soluciones neutras, alcalinas o ligeramente acidas.



En las soluciones que contiene mucho  $\text{HCl}$ , el sulfuro de hidrogeno o no precipita o bien solo produce un precipitado rojo de sulfocloruro de plomo,  $\text{Pb}_2\text{SCl}_2$ ; este último se transforma gradualmente en sulfuro negro al diluir la solución y pasar más  $\text{H}_2\text{S}$ . El cambio puede efectuarse también, al tratar el precipitado con sulfuro amónico. El sulfuro de plomo es insoluble en los hidróxidos alcalinos que contienen una

pequeña concentración de S=. También es insoluble en los sulfuros alcalinos y en los ácidos diluidos; pero se disuelve bien en ácido nítrico diluido y caliente con separación de azufre:



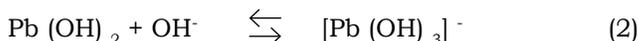
La gran solubilidad del PbS en agua (4,9 x10-11g. por litro) explica porque el H<sub>2</sub>S es un reactivo tan sensible para el reconocimiento de plomo. En una solución neutra que contenga una parte de plomo en 100.000 partes de agua, se puede reconocer el plomo mediante el H<sub>2</sub>S.

El HNO<sub>3</sub> concentrado y caliente, así como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oxidan al PbS y lo transforman en sulfato.

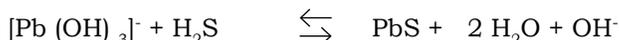
5. El hidróxido sódico o potásico precipitan Pb(OH)<sub>2</sub> blanco:



El hidróxido de plomo se disuelve poco en agua. La solución tiene reacción alcalina, lo que indica que el hidróxido de plomo es una base. Reacciona con los ácidos y bases y da respectivamente Pb<sup>++</sup> e ion plúmbico, [Pb (OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.



Debido a su reacción con los ácidos y bases, el Pb (OH)<sub>2</sub> es anfótero. Tratada la solución del plumbito con H<sub>2</sub>S, se obtiene un precipitado de PbS.



La reacción anterior con el H<sub>2</sub>S es mucho más sensible para investigar el plomo que en el caso de añadir el mismo reactivo a una solución ácida porque en el primer caso es utilizable una concentración mucho mayor de S= del H<sub>2</sub>S.

6. EL AMONIACO precipita una sal básica blanca insoluble en agua y en exceso de reactivo (distinción de Ag, Cu y Cd).

#### MERCURIO

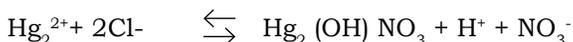
Estado natural. El mercurio se encuentra en la naturaleza al estado libre, si bien en cantidades pequeñas. El origen principal del metal es el mineral cinabrio HgS el pigmento rojo, bermellón, es el sulfuro preparado artificialmente.

Propiedades. El mercurio es un líquido blanco-argentino, pesado, con densidad de 13,6 y punto de ebullición de 357°C.

A temperaturas ordinarias no es oxidado por el aire. Es prácticamente insoluble en los ácidos clorhídricos y sulfúricos diluidos, pero se disuelve con facilidad en los ácidos oxidantes, tales como el ácido nítrico o el ácido sulfúrico concentrado y caliente (análogamente al cobre). El ácido nítrico es el disolvente mejor, pero el producto resultante depende de la temperatura y de las proporciones relativas del ácido y del metal. Así, con exceso de ácido nítrico concentrado y caliente el mercurio se disuelve con formación de ion mercúrico  $\text{Hg}^{++}$ ; sin embargo, si el metal en exceso se trata con ácido nítrico diluido, en frío, se forma ion mercurioso,  $\text{Hg}_2^{++}$ .



El mercurio forma dos óxidos: óxido mercurioso,  $\text{Hg}_2\text{O}$  negro, y óxido mercúrico,  $\text{HgO}$ , amarillo o rojo; el color de este depende del método de preparación. Los dos óxidos son polvos insolubles en agua y en las bases, pero fácilmente solubles en ácido nítrico diluido. Tienen carácter básico y forman con los ácidos dos clases de sales, ósea compuestos mercuriosos, en los cuales el mercurio es univalente, y sales mercúricas, en las que el elemento es divalente. Estas son más estables que las primeras. Se ha establecido experimentalmente que el ion mercurioso existe en la forma asociada,  $\text{Hg}_2^{++}$  en sus compuestos así como en solución. Todas las sales mercuriosas son insolubles en agua, excepto el nitrato, que se disuelve fácilmente en agua que contenga una pequeña cantidad de ácido nítrico. Este ha de añadirse para impedir la hidrólisis, que de otro modo tendría lugar con formación de una sal básica insoluble.



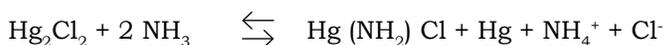
El sulfato y el acetato son solo ligeramente solubles en agua.

Reacciones del ión mercurioso

1. El ácido clorhídrico y los cloruros solubles dan con las soluciones de las sales mercuriosas un precipitado blanco de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (calomelanos) insoluble en agua y en ácido nítrico diluido, en frío. Su solubilidad en agua es de  $2,1 \times 10^{-3}\text{g}$ . Por litro a  $18^\circ$ .

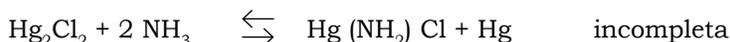


La solución de amoníaco transforma los calomelanos en una mezcla de color negro, de mercurio finamente dividido (negro) y cloroamido mercúrico (blanco).

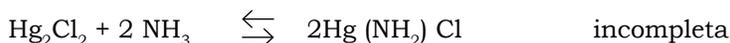


Que es soluble en agua regia y da  $\text{HgCl}_4^-$ .

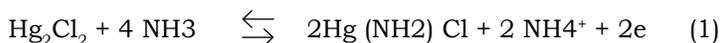
Igualdad para la reacción del  $\text{NH}_3$  con el  $\text{HgCl}_2$  en forma esquemática es la siguiente:



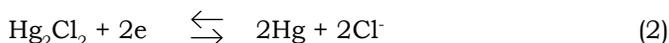
Evidentemente, se trata de una reacción redox interna, puesto que parte del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  se oxida y parte del mismo compuesto se reduce. La igualdad parcial que indica la oxidación, escrita en forma esquemática es la siguiente:



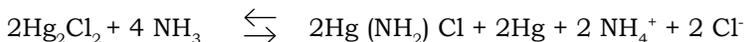
Es obvio que esta reacción exige dos moléculas de  $\text{NH}_3$  para dar  $2\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} + 2\text{H}^+$  se unirán a dos moles adicionales de  $\text{NH}_3$  para dar  $2\text{NH}_4^+$ . Por tanto, la primera igualdad parcial se formulara así:



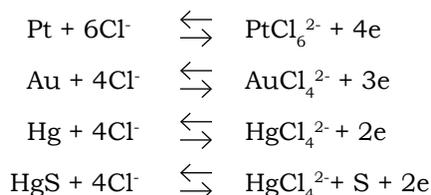
Ha sido necesario añadir dos electrones en el miembro de la derecha para ajustar eléctricamente la igualdad. La segunda igualdad parcial es:



Sumadas (1) y (2), tendremos la igualdad final:



Que se puede simplificar por división de todos los miembros por acción del agua regia. El agua regia es una mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub> concentrados. En esencia, es una solución que contiene una gran concentración de Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oxidante. Una solución concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que contuviese NaNO<sub>3</sub> y NaCl produciría el mismo efecto que el agua regia pero una solución de ácido acético que contuviera las mismas sales ya no actuaría en la misma forma, porque el ácido acético no tiene una gran concentración de H<sup>+</sup>. La función del Cl<sup>-</sup> es producir un ion complejo estable como PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> o bien un cloruro que lo disocie muy poco, como el HgCl<sub>2</sub>. Como todas las reacciones producidas por el agua regia son reacciones redox, deben formularse con dos reacciones parciales, una para la oxidación y otra para la reducción. Las igualdades parciales correspondientes a la disolución del Pt, Au, Hg y HgS en agua regia son las siguientes:

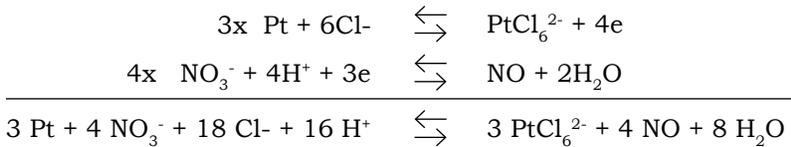


En todas las anteriores igualdades parciales hay pérdida de electrones. Por consiguiente, necesitamos en cada caso un oxidante que los fije al reducirse. La función del ion nitrato es tomar los electrones cedidos; pero, como indica la igualdad final, para ello se requiere una gran concentración de H<sup>+</sup>. Con agua regia el producto predominante de la reducción de ion nitrato es NO. Por tanto, la igualdad parcial es la misma que daba para la reducción del ácido nítrico cuando actúa sobre el Ag<sub>2</sub>S (véase la página 148):

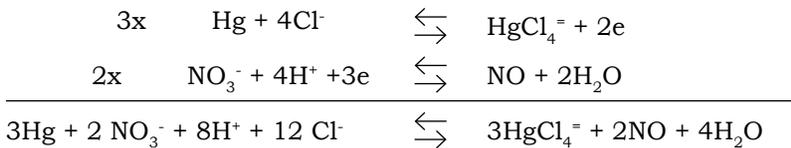


Combinada esta igualdad parcial con cualquiera de las igualdades anteriores, tenemos la igualdad iónica final para la reacción del agua

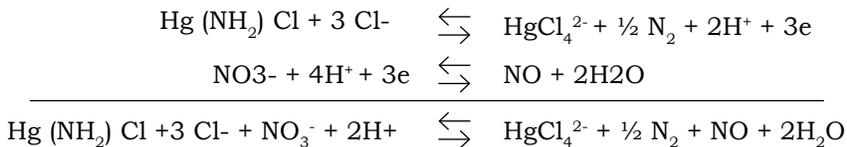
regia sobre el Pt, Au, Hg o HgS Antes de sumar las igualdades parciales será necesario multiplicar en cada caso cada una de ellas por un factor que iguale el número de electrones en cada igualdad. Así, para el Pt tenemos:



Igualdad para la solución del Hg (NH<sub>3</sub>) Cl + Hg en agua regia. Como esta es una mezcla de dos sustancias, debemos considerar la acción del disolvente sobre cada componente por separado. Para la solución del Hg tenemos:

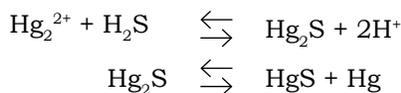


Del mismo modo, para la solución del Hg (NH<sub>2</sub>) Cl, tenemos:



Igualdades para las reacciones comprendidas en el ensayo para confirmar el mercurio.

2. El sulfuro de hidrogeno con soluciones de sal mercuriosa da un precipitado negro formado por una mezcla de sulfuro mercúrico, HgS, y mercurio finamente dividido. Se puede suponer que primeramente se forma sulfuro mercurioso, pero que se descompone rápidamente.

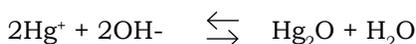


3. El amoniaco precipita mezclas de color negro, de mercurio y sales amidomercuriales.



La acción del NH<sub>3</sub> sobre el Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ha sido tratada en 1.

4. Los hidróxidos alcalinos producen un precipitado negro de Hg<sub>2</sub>O insoluble en exceso de precipitante.

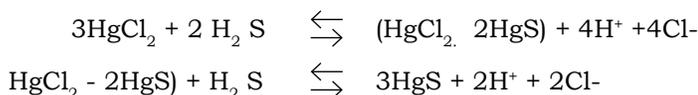


5. Los reductores, como FeSO<sub>4</sub> o SnCl<sub>2</sub>, reducen rápidamente las sales mercuriosas a mercurio metálico.



#### Reacciones del ion mercúrico

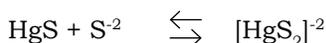
1. El Sulfuro de Hidrógeno, haciéndole pasar a través de una solución de Hg Cl, produce un precipitado, al principio de color blanco, después amarillo pardo y finalmente negro. Estos precipitados intermedio de colores claros son mezclas de HgCl<sub>2</sub> y HgS en proporciones variables. Son solubles en ácido nítrico y se convierte en HgS al continuar al tratamiento con HS al continuar al tratamiento con H<sub>2</sub> S o con sulfuro alcalino.



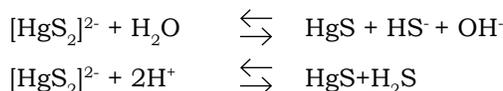
De todos los compuestos de mercurio, el sulfuro es el que menos se disuelve en agua (la solubilidad es aproximadamente 4.6 X 10<sup>-25</sup> g x lt)

Por esta razón, todos los compuestos mercúricos se pueden convertir en el sulfuro a causa de producir el último la menor concentración Hg<sup>++</sup>. El sulfuro mercúrico bien lavado libre de cloruros solubles o de ácido clorhídrico, es prácticamente insoluble en ácido nítrico diluido e hirviendo (distinción y método de separación del Pb, Bi, Cu, Cd). También es insoluble en HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluidos.

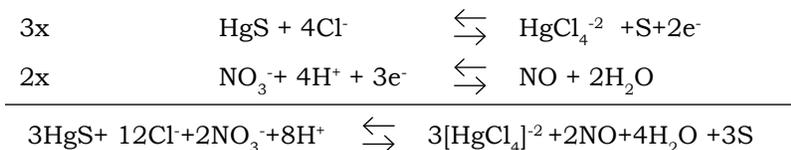
Se disuelve medianamente en soluciones de K<sub>2</sub>S O Na<sub>2</sub>S o en KOH que contenga S<sup>-2</sup>, por formarse el complejo [HgS<sub>2</sub>]<sup>-2</sup>.



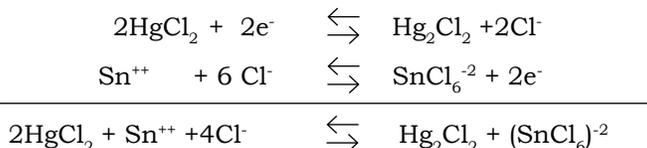
Por dilución, expuesto al aire o con ácidos, el HgS se precipita.



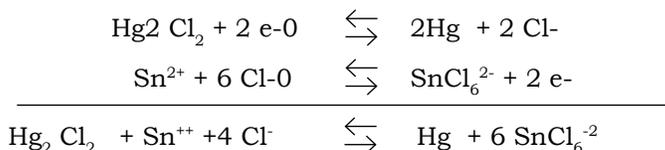
El sulfuro mercúrico se disuelve fácilmente en agua regia, agua de bromo, agua de cloro o una mezcla de HCl y de KClO<sub>3</sub>. La reacción con el agua regia es la siguiente:



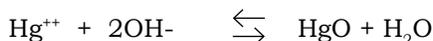
2. Cloruro estannoso.- La adición de este reactivo en pequeñas cantidades produce, HgCl<sub>2</sub>, un precipitado blanco de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Por adición del SnCl<sub>2</sub>, el precipitado blanco de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (hexacloro estannico) se reduce a precipitado gris de mercurio metálico.



3. El hidróxido sódico o potásico.- Añadido en pequeñas cantidades produce una sal básica pardo rojiza, que por más adición de reactivo se transforma en HgO amarillo. El precipitado es insoluble en exceso de reactivo, pero se disuelve fácilmente en ácidos.



Como ocurre en la plata, probablemente se forma primero el hidróxido, pero por ser inestable se descompone en óxido y agua. En

presencia de sales armoniacas, el hidróxido sódico da un precipitado blanco semejante al producido por el  $\text{NH}_3$ .

4. El hidróxido de amonio.- Con soluciones de cloruro mercúrico produce un precipitado blanco de cloroamido mercúrico, soluble en ácidos

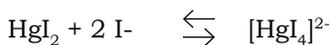


Con el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  se forma un precipitado blanco, que tiene la fórmula:  $\text{HgNO}_3\text{NH}_2$ .  $\text{HgO}$

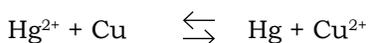
5. El yoduro potásico.- Añadido en pequeña cantidad a una solución de iones mercúricos precipita el  $\text{HgI}_2$ , dando color rojo.



El precipitado es soluble en exceso de reactivo con formación de complejo:  $(\text{HgI}_4)^{-2}$



6. El Cu, Zn, y Fe metálicos.- Todos ellos situados encima del Hg en la serie de F.E.M, precipitación mercurio metálico.



Algunas veces se utiliza la reacción anterior como ensayo para comprobar el mercurio. Se deja actuar varios minutos una gota de disolución que contenga  $\text{Hg}^{++}$  o  $\text{Hg}_2^{++}$  sobre un trozo de chapa de cobre limpio y brillante.

Después se seca y se frota el depósito con un paño y si hay Hg, la especie se vuelve de color blanco argentino, debido a la formación de amalgama de Cu.

7. Ensayo por vía seca para el Hg.- Si hay una mezcla seca de una sal mercúrica y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se calienta en un tubo cerrado por un extremo, el vapor de mercurio se desprende y se condensa en forma de espejo blanco de plata, en las porciones superiores del tubo.

BISMUTO:

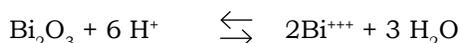
ESTADO NATURAL.- El bismuto se encuentra en estado libre en la

naturaleza .Sus minerales principales son: bismita u ocre de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), y bismutina ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ).

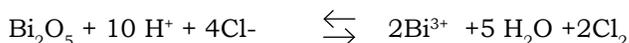
PROPIEDADES.- El bismuto metálico es lustroso, blanco, rojizo y cristalino .Es duro y quebradizo, con densidad de 9.8 y punto de fusión de  $270^\circ\text{C}$ . No se oxida en el aire a temperaturas ordinarias y se ataca por los ácidos no oxidantes .El ácido nítrico y el agua regia disuelve fácilmente al bismuto.

También se disuelve el metal en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y caliente con formación de  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  y desprendimiento de  $\text{SO}_2$ .

OXIDOS.- Se conocen tres óxidos de bismuto: el trióxido ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), el tetróxido ( $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ), y el pentaóxido ( $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ), el trióxido de bismuto es un polvo amarillo, prácticamente insoluble en el agua y en las bases. Posee propiedades básicas y se disuelven fácilmente en los ácidos clorhídricos, nítricos, sulfúricos, con formación del  $\text{Bi}^{+++}$ .



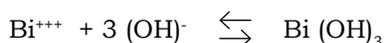
El pentóxido  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  es un polvo negro – pardo .Calentando fuertemente, se convierte en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , con desprendimiento de oxígeno. Con el  $\text{HCl}$  se descompone y produce  $\text{Bi}^{+++}$  y cloro.



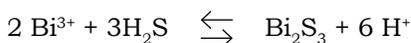
Esta reacción se manifiesta el carácter de peróxido del compuesto.

## Reacciones del ion bismuto

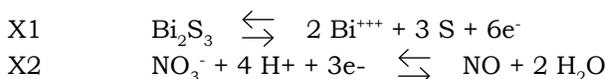
1) El hidróxido sódico potásico y el amoniaco.- Precipitan  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  blanco, insoluble en exceso de solución de  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ , en frio (diferencia de  $\text{Sb}$  y  $\text{Sn}$ ). También es soluble en un exceso de  $\text{NH}_3$  (distinción y método de separación del  $\text{Cu}^{++}$  y  $\text{Cd}^{++}$  ).



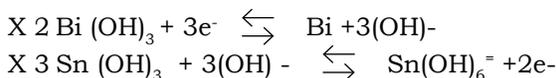
2) El sulfuro de hidrogeno.-Con los iones bismuto produce un precipitado negro - pardo de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .



El sulfuro de bismuto es insoluble en ácidos diluidos, en frío, y en solución de  $\text{K}(\text{OH})$ , pero se disuelve en ácido nítrico diluido hirviendo y en  $\text{HCl}$  concentrado caliente.



3) El estannito sódico.- (Preparado por adición del  $\text{NaOH}$  a  $\text{SnCl}_2$  hasta que se disuelva el precipitado primeramente formado) reduce los iones bismuto, así como sus compuestos y da un precipitado negro de bismuto metálico.



COBRE:

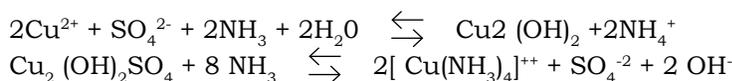
ESTADO NATURAL.- El cobre se encuentra en estado libre. Los minerales principales son: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) y azurita  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$

PROPIEDADES.-El cobre es un metal rojizo, algo duro. Es maleable y dúctil, su densidad es 8.9 y el punto de fusión es  $1083^\circ\text{C}$ . No se altera al aire seco, pero en el aire húmedo forma un depósito verde de carbonato de básico de cobre, llamado verdete.

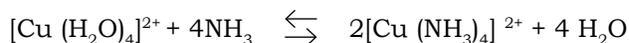
El cobre no es atacado por ácidos no oxidantes fuera del contacto del aire.

REACCIONES DEL IÓN CÚPRICO

1. El amoníaco.-Añadido en cantidad muy pequeña y en solución muy diluida precipita una sal básica azul claro, fácilmente soluble en exceso de reactivo, dando una solución oscura, debido a la formación del ion complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ .



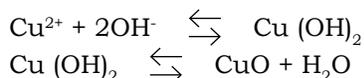
En presencia de sales armoniacas o ácido libre, puede ser tan reducida en ionización de  $\text{OH}^-$ , que se obtiene la solución azul sin formación intermedia de la sal básica.



Tanto el compuesto con el agua como en el complejo amoniaco.

Como el azul se produce en soluciones muy diluidas de  $\text{Cu}^{++}$ , con frecuencia se emplea la reacción con el  $\text{NH}_3$  para el ensayo de iones cobre, excepto cuando se halla en pequeñas cantidades. Los iones níquel con  $\text{NH}_3$  dan una solución azul rojiza, pero el color es menos intenso. En algunos casos que también se encuentre el  $\text{Ni}^{++}$ , es preferible usar el ferrocianuro o un clavo de hierro para el ensayo de cobre.

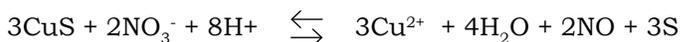
2. El hidróxido de sodio.-Produce un precipitado gelatinoso azul claro de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Hervida la mezcla, el precipitado se forma el  $\text{CuO}$  (NEGRO).



El hidróxido cúprico se disuelve en gran exceso de solución concentrada de  $\text{NaOH}$ , y se obtiene una solución azul. Esta es debida bien a la formación del ion complejo  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  a la acción de peptizante del  $\text{NaOH}$  concentrado, sobre el hidróxido de cobre, haciendo que este forme una suspensión coloidal. En presencia de suficiente cantidad de tartrato, citrato o arsenito, el  $\text{NaOH}$  no precipita, dando lugar a una solución azul oscuro.

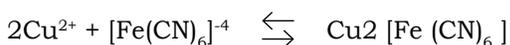
3. El sulfuro de hidrogeno.- En soluciones de iones cúpricos produce un precipitado negro de  $\text{CuS}$ , insolubles en ácidos diluidos y en solución de  $\text{KOH}$  con una pequeña concentración de ion sulfuro. Es algo soluble en sulfuro amónico, sobre todo en caliente y si contiene algo de disulfuro  $\text{S}_2^{2-}$ . El sulfuro sódico, libre de poli sulfuro, no disuelve apreciablemente al  $\text{CuS}$  aun en caliente. El sulfuro de cobre es insoluble en ácido sulfúrico diluido y caliente (distinción del  $\text{Cd}$ ).

Recién precipitado, se disuelve fácilmente en cianuro potásico. El ácido nítrico diluido hirviendo es el disolvente más apropiado para el CuS.



Expuesto al aire, estando húmedo, el CuS se oxida fácilmente a CuSO<sub>4</sub>, por lo que el precipitado se ha de lavar con agua que contenga un poco de H<sub>2</sub>S.

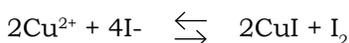
4. El ferrocianuro potásico.- Da un precipitado pardo-rojizo de ferrocianuro cúprico.



El precipitado es insoluble en ácidos diluidos, pero soluble en NH<sub>3</sub>, con la formación de una solución azul. El hidróxido potásico es la más sensible en los ensayos corrientes de iones cobre; con soluciones muy diluidas, el reactivo da una coloración rojiza.

5. Los metales.- Situados encima del cobre en la serie F.E.M reducen los iones cúpricos, aquel se recubre de un depósito rojizo de cobre metálico.

6. El yoduro potásico.- Produce un precipitado blanco de CuI, con separación de yodo; este comunica a la solución de color pardo.



7. Coloración a la llama.- Las sales de cobre calentadas en la llama Bunsen, le comunica una coloración verde o azul, que se intensifica si la solución tiene HCl

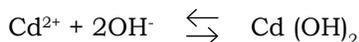
CADMIO:

ESTADO NATURAL.-El cadmio se encuentra en el mineral de greenockita (CdS). Se encuentra también en muchos minerales del cinc.

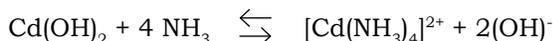
PROPIEDADES.- El cadmio es un mineral blanco con una densidad de 8.7 y un punto de fusión de 321°C. Es maleable y dúctil. Expuesto en el aire, a la temperatura ordinaria, no se oxida apreciablemente, el metal se disuelve lentamente en HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluidos, siendo el mejor solvente el ácido nítrico diluido. El único óxido de cadmio es el monóxido (CdO). Es un polvo amarillo pardusco prácticamente insoluble en el agua.

## REACCIONES DEL ION CADMIO

1. El hidróxido potásico o sódico.- Precipita Cd (OH)<sub>2</sub> blanco, insoluble en el exceso de reactivo.



2. El amoniaco.- Produce Cd(OH)<sub>2</sub> , blanco soluble en exceso de reactivo (distinción Pb, Bi) , con formación de ion complejo [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.



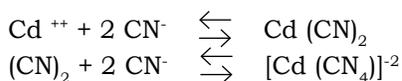
3. El sulfuro de hidrogeno.- Produce un precipitado Amarillo de CdS a partir de soluciones que no sean demasiadas acidas .El precipitado es prácticamente insoluble en ácidos minerales , en frio de concentración de 03 M, así como en sulfuro antimónico y en hidróxidos alcalinos .Es también insoluble en cianuro potásico (distinción del CuS) .El CdS se disuelve con facilidad en soluciones concentradas de cloruro, bromuro, y yoduro alcalinos, más fácilmente en el último , por formarse iones complejos . Se disuelve en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y caliente

(Distinción del CuS), y es fácilmente soluble en ácido nítrico diluido e hirviendo, con separación de azufre.

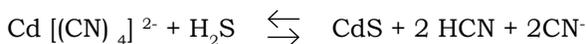


El color, la descomposición así como el tamaño de las partículas del precipitado varían con las condiciones de acides y la temperatura de la solución. En las soluciones en frio alcalinas, neutras y ligeramente acidas se forma CdS de color amarillo claro. Aumentada la acides y la temperatura, se forman precipitados que varia de color desde amarillo-anaranjado al rojo. Al ser lavado con agua, el CdS tiene tendencia a adquirir el estado coloidal y pasar a través del filtro; por esta razón, el precipitado se ha de lavar con agua conteniendo un electrolito, tal como nitrato amónico.

4.El cianuro potásico.-Con soluciones de iones cadmio da un precipitado blanco de Cd(CN)<sub>2</sub>, fácilmente soluble en exceso de reactivo, con formación del ion complejo [Cd(CN<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup> .



La constante de ionización de  $[\text{Cd}(\text{CN}_4)]^{-2}$  es  $1.4 \times 10^{-17}$ , mientras la de  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$  es  $0.5 \times 10^{-27}$ . Por consiguiente, el primero produce una concentración mayor de cationes sencillos que el complejo de cobre. Como consecuencia, si se pasa  $\text{H}_2\text{S}$  a través de una solución de complejo de cianurado de cadmio, se obtiene un precipitado de  $\text{CdS}$  (distinción y método de separación del  $\text{Cu}$ ), a pesar del hecho de que la constante del producto de solubilidad del  $\text{CdS}$  es numéricamente mayor que la del  $\text{CuS}$  o  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



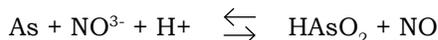
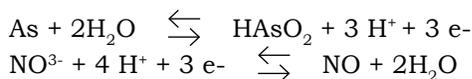
Al llevar a cabo esta separación del  $\text{Cd}$  del  $\text{Cu}$  en el análisis sistemático, a veces se obtiene un precipitado rojo cristalino si no hay cadmio, al pasar  $\text{H}_2\text{S}$  a través de la solución cianurada.

#### ARSÉNICO:

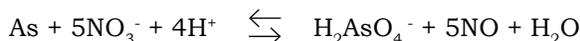
**ESTADO NATURAL.** El arsénico se encuentra nativo. Sus minerales principales son: realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). El arsénico se encuentra en pequeña proporción en casi todos los minerales sulfurados de cinc, cobre, y hierro.

Así el cinc y el cobre comercial, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y otras sustancias impuras preparadas a partir de esta primera materia contiene siempre como impureza el arsénico.

**PROPIEDADES.-** El arsénico es un metal cristalino de color gris acerado, quebradizo y que se pulveriza fácilmente. Su densidad es 5.7. Calentando no funde, sino que se sublima, dando un vapor venenoso con un olor parecido al de los ajos, característico. Calentando fuertemente al aire, el arsénico metálico arde con llama azulada y produce un humo blanco de  $\text{As}_2\text{O}_3$ . El arsénico no se disuelve en ácidos no oxidantes, tales como el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico diluido. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e hirviendo ataca al metal, con formación de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y desprendiendo  $\text{SO}_2$ . El ácido nítrico diluido y caliente se disuelve el arsénico, y da ácido arsenioso (meta)  $\text{HAsO}_2$ .

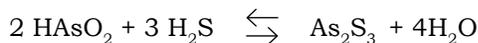


Con el HNO<sub>3</sub> concentrado y agua regia la oxidación continúa hasta formar ácido arsénico H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>.



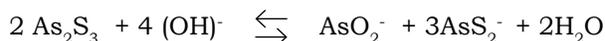
#### REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ARSENIOSOS

1. El sulfuro de hidrógeno.- Al pasar por una solución acida de un arsenito da un precipitado amarillo de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

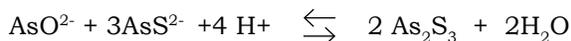


El sulfuro arsenioso, es insoluble en HCl: 12M, en caliente (diferencia y método de separación de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub>). Una solución de amoníaco o de hidróxido sódico o potásico disuelve fácilmente al As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. De la solución en KOH puede obtenerse arsenito potásico KAsO<sub>2</sub>, y tioarsenito potásico KAsS<sub>2</sub>.

Por consiguiente, la solución en KOH contiene los iones AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> y AsS<sub>2</sub><sup>-</sup>.



De esta solución, el HCl precipita al As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en virtud de la reacción en sentido contrario:



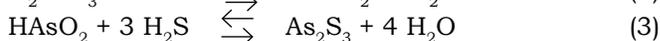
La solubilidad de los sulfuros de As, Sb, Sn (ico) en solución de KOH tiene gran importancia analítica, porque este hecho se utiliza para separar estos metales de todos los demás que integran el grupo 2, excepto el mercurio. Cuando el As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se disuelven en KOH, se obtiene una solución que contiene una mezcla de AsS<sub>2</sub><sup>-</sup> y AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> en equilibrio.

## REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ARSÉNICOS

1. Sulfuro de hidrogeno.- Cuando se hace pasar  $H_2S$  por una solución en frío, y ligeramente ácida de un arsenito, parte del arsénico se separa y forma un precipitado denso, constituido por una mezcla de  $As_2S_3 + S$ . Primeramente el  $H_2S$  reacciona con el ion  $H_2AsO_4^-$  para formar el tio arseniato,  $H_2AsO_3S^-$ ; el cual en presencia del ion hidrogeno se descompone lentamente dando

$HAsO_2$ ,  $H_2O$  y  $S$ . Después el  $H_2S$  reacciona con  $HAsO_2$  de modo usual y da  $As_2S_3$ .

Las igualdades para estas reacciones son las siguientes:



La combinación de las igualdades (1) y (2) muestran claramente que la primera acción del  $H_2S$  es reducir al arsénico pentavalente a trivalente. Esta reacción se verifica muy lentamente, pero se puede acelerar por aumento de la temperatura y la concentración del ion hidronio de la solución. Si la del  $HCl$  es grande, la corriente del  $H_2S$  es rápida, y la solución está fría, todo el arsénico puede precipitarse en forma de  $As_2S_3$ .



Cuando en las mismas condiciones de acidez se calienta la solución y luego se trata con una rápida corriente de  $H_2S$ , se obtiene una mezcla de  $As_2S_5$  y  $As_2S_3$ .

El pentasulfuro de arsénico es amarillo, análogamente al trisulfuro insoluble en  $HCl$ -12M, pero soluble en amoníaco, hidróxidos y sulfuros alcalinos y en carbonato amónico.

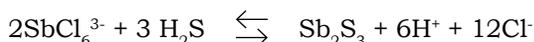
## ANTIMONIO:

ESTADO NATURAL. El antimonio se encuentra nativo. Su principal origen es el metal estibina ( $Sb_2S_3$ ), el cual se encuentra en forma de cristales grandes negros brillantes. Se encuentra también en la velentinita ( $Sb_2O_3$ ).

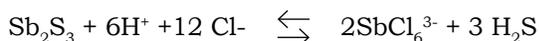
PROPIEDADES.- El antimonio es un metal blanco , cristalino , con una densidad de 6.7 y un punto de fusión de 680°C .Se parece al bismuto es quebradizo y se pulveriza fácilmente .Los ácidos no oxidantes , tales como el HCl y H2SO4 diluidos no se disuelven en antimonio .El ácido nítrico diluido o concentrado ataca al metal , el primero lo oxida casi completamente a Sb2O3, en tanto que el ultimo produce Sb2O5.En ninguno de los casos se obtiene una solución de metal, porque los óxidos formados son prácticamente insolubles en el ácido. Sin embargo, si se trata el residuo con HCl concentrado se verifica fácilmente la disolución .El mejor disolvente del antimonio es el agua regia con una proporción relativamente pequeña de ácido nítrico.

REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ANTIMONIOSO:

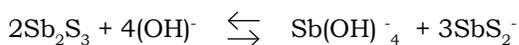
1. El sulfuro de hidrogeno.- pasada a través de una solución no demasiada fuertemente acida precipita Sb2S3 (rojo -anaranjado).



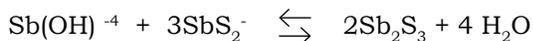
Como indica esta igualdad, una gran concentración de iones de hidronio evitara la precipitación, o será causa de que esta sea incompleta .El ácido clorhídrico (12 M) disuelve fácilmente al sulfuro de antimonio (diferencia y método de separación de As2S3 y HgS.)



Análogamente al As2S3, el sulfuro de antimonio es soluble en solución de KOH y da una mezcla en equilibrio Sb(OH)<sup>-4</sup> y SbS2<sup>-</sup>(iones antimonito y tioantimonito)

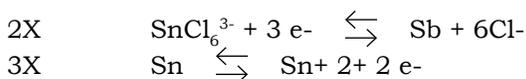


Al acidular la solución se verifica la anterior reacción en sentido contrario, y se precipita Sb2S3:



2. El estaño metálico añadido a una solución de antimonio en cualquier estado de oxidación, precipita antimonio en forma de polvo

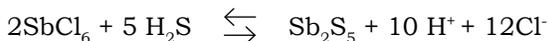
negro. La acción se puede acelerar si se introduce en la solución un pedazo de lámina de platino, sobre la cual se coloca un trozo de estaño que forman un par Sn-Pt. En estas condiciones se obtiene rápidamente sobre la lámina de Platino un depósito negro azabache de antimonio metálico.



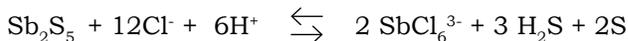
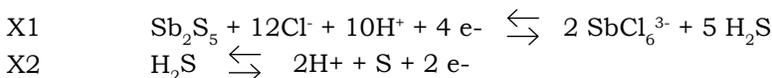
3. Hierro si se calienta una solución de antimonio, acidulada con ácido clorhídrico, con un clavo de hierro brillante, todo el antimonio se precipitara en forma de copos negros (diferencia del estaño). Si la solución antimonio contiene mucho estaño, al estado de  $\text{SnCl}_6^{3-}$ , este se reducirá primero, de modo que no se precipitara antimonio o se precipitara poco.

REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ANTIMÓNICOS:

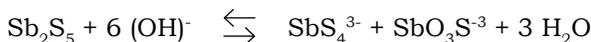
1. Sulfuro de hidrogeno.- De las soluciones mediamente acidas de  $\text{SbCl}_5$ , el sulfuro de hidrogeno precipita  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  de color rojo anaranjado.



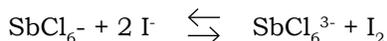
El HCl concentrado disuelve el precipitado y da  $\text{SbCl}_6^{3-}$ , desprendimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  y separación se S.



El pentasulfuro de antimonio se parece al trisulfuro por ser soluble también en los álcalis cáusticos. Pero no se disuelve en el carbonato amónico (diferencia del trisulfuro).



2. El yoduro de potasio.-En solución clorhídrica reduce a  $\text{SbCl}_6^-$  a  $\text{SbCl}_6^{3-}$  y deja yodo libre(diferencia de los compuestos antimoniados):



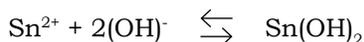
ESTAÑO:

ESTADO NATURAL. El estaño se encuentra en estado libre en la naturaleza. Su mineral principal es la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ).

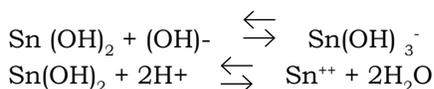
PROPIEDADES.- El estaño es un metal blanco argentino, blando, con densidad de 7.3 y el punto de fusión de  $232^\circ\text{C}$ . Es maleable y dúctil. A la temperatura ordinaria no se oxida al aire, tanto si está húmedo como seco. El estaño se disuelve con HCl diluido, en frío, la acción es muy lenta, en cambio se disuelve con rapidez en ácido concentrado caliente.

REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ESTANNOSOS:

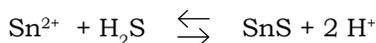
1. El hidróxido sódico, el amoníaco, o el carbonato sódico.- Da un precipitado blanco de  $\text{Sn(OH)}_2$ .



El hidróxido estannoso es anfótero, puesto que se disuelve lo mismo en el exceso de  $\text{Na(OH)}$  que en el HCl.

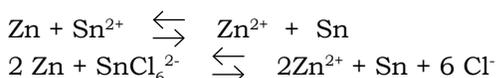


2. Sulfuro de hidrogeno.- De las soluciones que son medianamente ácidas ( $\text{HCl}$ : 0.3 M), el  $\text{H}_2\text{S}$  da un precipitado pardo de  $\text{SnS}$ :

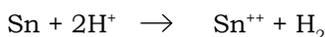


El sulfuro estannoso es soluble en HCl concentrado (diferencia de  $\text{As}_2\text{S}_3$  y  $\text{HgS}$ ), pero es prácticamente insoluble en KOH. Por esta razón, si se emplea KOH para separar los subgrupos del grupo 2, el estaño debe oxidarse a ion estannico antes de precipitarlo por  $\text{H}_2\text{S}$ . Sin embargo el  $\text{SnS}$  es soluble en polisulfuro amónico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ . Es insoluble tanto en  $\text{NH}_3$ , como en  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

3. Cinc metálico.- Reduce a los iones estannoso y de cloroestannato a estaño metálico, el cual se deposita sobre el cinc en forma de masa esponjosa.



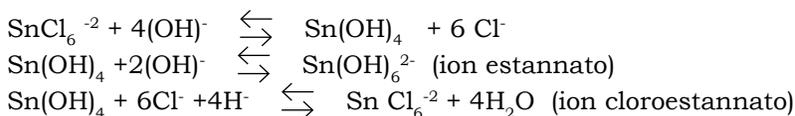
La solución no debe contener una concentración demasiado grande de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , porque este disuelve fácilmente al estaño metálico.



#### REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ESTANNICOS:

1. Los álcalis cáusticos, amoníaco y carbonato sódico.-Producen un precipitado blanco gelatinoso de hidróxido estannico  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , el cual desecado sobre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, se transforma en  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  (ácido estannico).El precipitado se disuelve en exceso de hidróxidos alcalinos, así como en soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

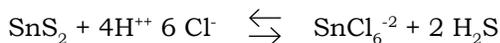
Es también soluble con ácidos con tal de que estos contengan un anión capaz de formar un ion complejo con el Sn, por ejemplo el  $\text{Cl}^-$ .



2. Sulfuro de hidrogeno.- Con soluciones acidas (que no excedan de  $\text{HCl}$ : 0.3 M), el  $\text{H}_2\text{S}$  produce un precipitado amarillo claro de sulfuro estannico ( $\text{SnS}_2$ ), con algo de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Con soluciones diluidas la precipitación tiene lugar lentamente, debido a la tendencia del  $\text{SnS}_2$  a formar un sol. Por calor o por adición de una sal a la solución, se acelera la precipitación.)



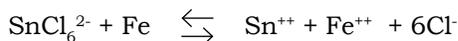
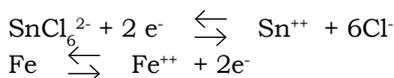
El sulfuro estannico se disuelve fácilmente en  $\text{HCl}$  a 6M (diferencia de  $\text{As}_2\text{S}_3$  y  $\text{HgS}$  y método de separación de los mismos.)



También se disuelve en solución de KOH y forma una mezcla en equilibrio de iones estannato  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  y tioestannato  $\text{SnS}_3^{2-}$

El sulfuro estannico no es precipitado por  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de mucho ion oxalato, por formarse un ion complejo estable (diferencia del antimonio y método de separación del mismo.) Cuando se calienta fuertemente en contacto con el aire, el  $\text{SnS}_2$  se transforma cuantitativamente en  $\text{SnO}_2$ .

3. El hierro metálico.- Añadido a una solución clorhídrica de  $\text{SnCl}_6^{2-}$ , reduce a este ion en estannoso.



## Metales del grupo 3

ALUMINIO, CROMO, HIERRO, NÍQUEL, COBALTO. MAGNESIO Y CINC

METALES DEL GRUPO 3 A

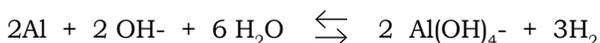
AL+3, FE +2, FE+3, CR+3

ALUMINIO, HIERRO Y CROMO ALUMINIO

Estado Natural. El metal no se encuentra en estado libre en la naturaleza. En combinación, se halla muy extendido, en un gran número de silicatos complejos, de los cuales los más importantes son los feldspatos, tal como el  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . Los minerales principales de aluminio son la bauxita,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  y la criolita,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . El aluminio también se presenta como corindón,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con sus variedades de zafiro y esmeralda. El esmeril es una mezcla de magnetita y corindón.

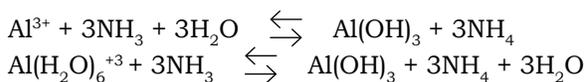
Propiedades. El aluminio es un metal blanco, ligero, de densidad 2,6 g/cc. Funde a 658°C. Es dúctil y maleable y casi tan duro como la plata. Expuesto al aire, solo es atacado ligeramente de una película protección de óxido. El aluminio se disuelve en HCl, rápidamente en caliente. Es atacado muy poco por el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido y frío, pero se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y caliente, con desprendimiento de  $\text{SO}_2$ . Calentado

con ácido nítrico se vuelve pasivo; sin embargo, en presencia de una cantidad pequeña de sal mercúrica, el metal se disuelve rápidamente en ácido nítrico. El aluminio se disuelve en los álcalis cáusticos, con desprendimiento de hidrógeno y formación de un aluminato.



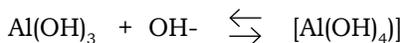
Reacciones del ion aluminio:

1. El amoniaco produce un precipitado blanco gelatinoso de  $\text{Al(OH)}_3$



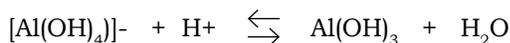
Una pequeña porción del precipitado permanece disuelto en forma de hidróxido aluminico coloidal. Esta forma se denomina hidróxido aluminico. Cuando se hierve esta solución o por adición de una sal soluble, tal como  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , el sol. Se coagula y da un precipitado de  $\text{Al(OH)}_3$  conocido como hidróxido aluminico gel. El hidróxido aluminico es ligeramente soluble en exceso de  $\text{NH}_3$ , y se disminuye el efecto disolvente de éste por la presencia de sales amónicas (efecto del ion común). Por tanto, para precipitar completamente  $\text{Al(OH)}_3$  con amoniaco, la solución de aluminio debe contener alguna sal amónica, el  $\text{NH}_3$  se añade en ligero exceso y hierve la mezcla hasta que solo se perciba en el líquido un olor débil del reactivo. El  $\text{Al(OH)}_3$ , es anfótero recién precipitado, se disuelve fácilmente en ácidos y bases fuertes. La solubilidad del  $\text{Al(OH)}_3$  (esto es cierto para otros muchos hidróxidos anfóteros, precipitados) en ácidos está influenciada por el tratamiento a que ha sido sometido después de la precipitación. Así, el precipitado filtrado, puesto en contacto prolongado con aire, agua o una solución salina hace que sea difícilmente soluble en ácidos.) Para conseguir su disolución es necesario un largo tratamiento con ácido concentrado y caliente. El  $\text{Al(OH)}_3$  en contraste con los hidróxidos de Ni, Co y Zn, no forma cationes complejos con  $\text{NH}_3$  esta diferencia se utiliza con frecuencia para su separación.

2. El hidróxido sódico o potásico precipita  $\text{Al(OH)}_3$ , soluble en exceso de reactivo, con formación de potasios.

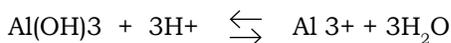


El Al(OH)3 puede considerarse como un complejo molecular de formula Al(OH)3 (H2O)3 que contiene grupos hidroxilo y moléculas de agua. Los primeros, por su capacidad de asociarse a protones, comunican propiedades básicas al compuesto, mientras que las segundas, debido a su capacidad de disociar protones, le comunican a su vez propiedades acidas.

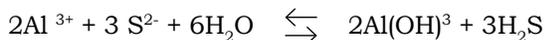
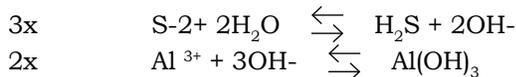
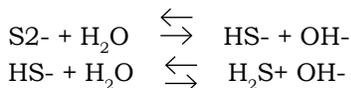
La reacción anterior es reversible. Cualquier reactivo que disminuya suficientemente la concentración de OH- de la solución hará que se verifique teóricamente la reacción en sentido contrario con la consiguiente precipitación de Al(OH)3. De acuerdo con esto vemos que por adición de cantidades adecuadas de un ácido, como HCl o H2S, o una sal amónica como NH4Cl, se precipita hidróxido de aluminio. Por adicción hidrosa de HCl a la solución de aluminato se re precipita Al(OH)3.



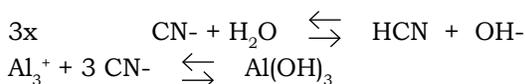
Si se añade un exceso de ácido, el precipitado se disuelve.



3. El sulfuro amónico precipita Al(OH)3 y no el sulfuro. La explicación radica en que el sulfuro de amónico se hidroliza mucho en solución acuosa, y proporciona a la solución S-2, HS-, y OH-



4. El carbonato y cianuro sódicos también precipita Al(OH)3 porque estas sales en solución acuosa, a causa de la hidrólisis, suministran iones OH-. Así, con NaCN la reacción es:



Nota: La materia orgánica no volátil presente que contenga grupos OH, como por ejemplo los tartratos, azúcar, glicerina o almidón, impiden la precipitación del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  por  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Esta propiedad la presentan también el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y es debida probablemente a la formación de un ion complejo estable que contiene el metal. Por lo tanto en el análisis sistemático de hay que destruir o quitar la materia orgánica antes de investigar el  $\text{Al}^{+++}$ ;  $\text{Fe}^{+++}$  y  $\text{Cr}^{+++}$

#### HIERRO:

Estado natural. El hierro raramente se encuentra en estado libre en la naturaleza, excepto en los meteoritos. Los minerales principales de hierro son: hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , siderita  $\text{FeCO}_3$  y pirita  $\text{FeS}_2$ . El hierro se encuentra en muchas rocas, arcillas y minerales.

Propiedades. El hierro puro es un metal blanco argentino, con densidad de 7,9 g/cc y punto de fusión de 1600 °C. Es maleable y muy dúctil. Se disuelve en HCl y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con desprendimiento de  $\text{H}_2$  y formación de ion ferroso. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, en frío, no le ataca, pero si se calienta, el metal se disuelve y se desprende  $\text{SO}_2$ . El  $\text{HNO}_3$  diluido caliente disuelve el hierro, y da ion férrico y NO.

El hierro forma tres óxidos, o sea, FeO (negro)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rojo) y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (negro). Los tres son insolubles en agua, pero se disuelven fácilmente en HCl. El hierro forma dos series de sales: ferrosas, en las que el hierro es divalente y férricas, en las que el hierro actúa como metal trivalente.

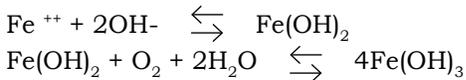
Compuestos Ferrosos. Las sales ferrosas hidratadas son verdes y las anhidras son blancas o amarillas. Sus soluciones acuosas son prácticamente incoloras, si son diluidas, y verdes, si son concentradas. Expuestas al aire, se oxidan para formar sales férricas básicas, que tienen color pardo y son prácticamente insolubles en agua. Las sales ferrosas corrientes son: el sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$  y la sal de molar, ambos reductores enérgicos.

Compuestos férricos. Las sales férricas hidratadas son amarillas o pardas; estas sales sufren hidrólisis mucho más acentuada que las sales ferrosas. En este aspecto se parecen a los compuestos de aluminio y cromo. En solución acuosa, el ion férrico es hidratado probablemente

a ion hexa-acuoferrico,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ . Sus soluciones acuosas tienen color amarillo debido a la presencia de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  coloidal, y la solución acuosa tiene reacción ácida porque el ion hidratado es un ácido. Las sales férricas corrientes son el cloruro férrico,  $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  terrones amarillos: el alumbre férrico amónico  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$  cristales de color violeta pálido; y el sulfato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , polvo blanco grisáceo.

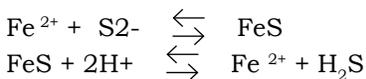
#### Reacciones del ion ferroso

1. El amoníaco y los hidróxidos sódico o potásico añadidos a una solución neutra producen un precipitado blanco gelatinoso de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , que expuesto al aire se oxida rápidamente y toma primero color verde sucio, después negro y finalmente pardo rojizo.



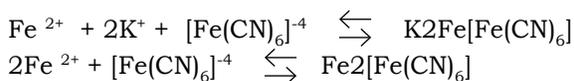
Igualmente como ocurre con otros metales divalentes (Mn, Zn, Ni, Co, y Mg) el ion ferroso no precipita por  $\text{HN}_3$ , si existe suficientemente  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , porque este, debido al efecto del ion común, disminuye la concentración del  $\text{OH}^-$  a tal grado, que no se alcanza la constante del producto de solubilidad del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (distinción del ion férrico). La exposición anterior es verdadera en tanto se mantiene el hierro al estado ferroso. Sin embargo, si la solución amoniacal se expone al aire, se forma primero un precipitado de hidróxido ferroso-férrico negro  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  y eventualmente hidróxido férrico pardorrojizo.

2. El sulfuro amónico precipita  $\text{FeS}$  negro fácilmente soluble en ácidos, con desprendimiento de  $\text{H}_2\text{S}$



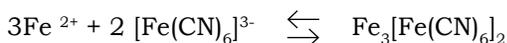
Expuesto al aire el precipitado húmedo se vuelve pardo rojizo, debido a su oxidación a sulfato férrico básico. Las soluciones muy diluidas de sal ferrosa tratadas con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  toman color verde, debido a la formación de  $\text{FeS}$  coloidal. La coagulación de este se puede efectuar con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , si se calienta la mezcla a ebullición y se deja entonces la solución en reposo algún tiempo.

3. El ferrocianuro potásico, en ausencia completa de aire, produce un precipitado blanco de ferrocianuro ferroso potásico o ferrocianuro ferroso, que depende de las cantidades relativas de sal ferroso, y de reactivo.



Sin embargo, en las condiciones atmosféricas corrientes se obtiene un precipitado azul claro, debido a la oxidación parcial. Por exposición prolongada se convierte completamente en un precipitarlo azul oscuro de Prusia.

4. El ferrocianuro potásico, aun con soluciones muy diluidas de sal ferroso, produce un precipitado azul oscuro de azul Turnbull.

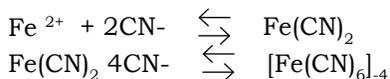


El azul de Tunrball es insoluble en HCl, pero se descompone por los álcalis cáusticos, con formación de hidróxido ferroso y ion ferricianuro.



El hidróxido ferroso se oxida rápidamente a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  así que los productos lineales son  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

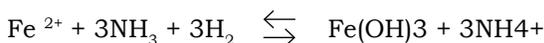
5. El cianuro potásico precipita  $\text{Fe}(\text{OH})$  pardo, soluble en exceso de reactivo, con formación de ferrocianuro potásico.



6. El lincianato potásico no reacciona con el ion ferroso (distinción del ion férrico).

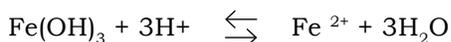
Reacciones del ion férrico:

1. El amoniaco produce un precipitado gelatinoso pardo rojizo de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .





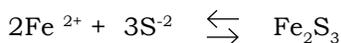
La precipitación tiene lugar aun en presencia de sales amónicas (distinción de Fe (oso), Ni, Co, Mn, Zn y Mg), a causa de ser pequeña la constante del producto de solubilidad del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . El exceso de  $\text{NH}_3$ , no disuelve el hidróxido férrico por dos razones: primero, porque no es anfótero en el sentido en generalmente se emplea este término (distinción del Al y Cr), segundo, porque no forma catión complejo con  $\text{NH}_3$  (distinción del Ni, Co y Zn), El hidróxido férrico se disuelve fácilmente en ácidos.



El hidróxido fuertemente calentado pierde agua y se convierte en óxido. El  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  calcinado es difícilmente soluble en ácidos diluidos, pero se disuelve por tratamiento prolongado con  $\text{HCl}$  concentrado.

2. El hidróxido sódico o potásico también precipita hidróxido férrico, insoluble en exceso de reactivo.

3. El sulfuro amónico con soluciones ácidas da un precipitado consistente en  $\text{FeS}$  y  $\text{S}$ . Con soluciones alcalinas, se precipita sulfuro férrico,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , negro:



El precipitado se disuelve fácilmente en  $\text{HCl}$ , con separación de  $\text{S}$  y formación de  $\text{Fe}^{2+}$

4. El ferrocianuro potásico con el ion férrico produce un precipitado azul de ferrocianuro férrico, conocido como azul de Prusia:



El precipitado es insoluble en  $\text{HCl}$  diluido pero se disuelve en ácido oxálico y en gran exceso del precipitante, con formación de una solución azul. El azul de Prusia se descompone por los álcalis cáusticos, y da los productos  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y el ion ferrocianuro.



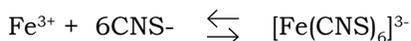
El ferrocianuro potásico se emplea corrientemente como reactivo para el reconocimiento del ion férrico, porque el precipitado formado tiene un color azul muy intenso, y es insoluble en agua y en ácidos diluidos.

El ensayo con  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  tiene la desventaja de que casi todos los metales, a excepción de los alcalinos,  $\text{NH}_4$ , Sr y Mg, producen precipitado con este reactivo y enmascaran los resultados del ensayo. Para hacer esta reacción es importante que la solución contenga sólo una pequeña cantidad de ácido concentrado, porque éste favorece la disociación del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , con formación de suficiente ion ferroso para dar precipitado o coloración con el reactivo no alterado. Al ensayar mínimas cantidades de hierro debe evitarse un exceso de reactivo, pues su color amarillo enmascararía el color debido a la reacción.

5. El ferricianuro potásico no precipita con los iones férricos (distinción de los iones ferrosos), sino que produce una coloración parda oscura, debido al ferricianuro férrico sin ionizar que se forma.



6. El clanato potásico con el ion férrico da una solución de color rojo oscuro, debido a la formación del ion complejo  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$



La reacción es reversible, así que la adición de exceso de reactivo aumenta la sensibilidad del ensayo. Con este reactivo se puede reconocer hasta 1 parte de hierro en 1.600.000 partes de agua. Se puede aumentar la sensibilidad de este ensayo si se añade un poco de éter puro y se agita. El éter extrae el  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CNS})_6]$  y así lo concentra.

CROMO:

Estado natural. Los minerales principales de cromo son la cromita,  $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ , y la crocoita,  $\text{PbCrO}_4$ .

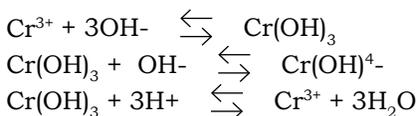
Propiedades. El cromo es un metal cristalino blanco grisáceo. Su densidad es 6,8 g/cc. Es insoluble en agua y en ácido nítrico, pero se disuelve en HCl y en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido. Sus dos óxidos más importantes son Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CrO<sub>3</sub>. El primero es un polvo verde, que se emplea como pigmento: es insoluble en agua, pero se disuelve lentamente en ácidos, si no ha sido calcinado fuertemente. El trióxido de cromo, CrO<sub>3</sub>, es el anhídrido del hipotético ácido crómico, que se separa en forma de agujas rojo parduscas al añadir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a una solución concentrada de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Es soluble en agua y con las bases produce una serie de sales, conocidas como cromatos.

Las sales de cromo trivalentes son generalmente verdes o violetas, y son solubles en agua o en ácidos. Como las correspondientes sales de aluminio, se hidrolizan en solución acuosa. El cloruro existe en dos formas, o sea, el CrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), verde, cristalino y soluble en agua y el anhídrido CrCl<sub>3</sub>, escamas de color violeta, que se prepara por vía seca. Este, que es insoluble en agua y en ácidos, se disuelve fácilmente en presencia de una cantidad pequeñísima de cloruro estannoso o cromoso. El nitrato Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), y el sulfato Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> son solubles en agua; los dos son de color violeta y cristalinos.

Reacciones del ion crómico:

1. El amoníaco produce un precipitado gelatinoso de Cr(OH)<sub>3</sub>r el cual es verde grisáceo si se parte de soluciones verdes de sales crómicas, y violeta azulado si es precipitado de soluciones violeta. El precipitado es algo soluble en exceso de reactivo con formación de una solución viólela rosa. Al hervir esta última, se precipita Cr(OH)<sub>3</sub>. Recién precipitado, se disuelve fácilmente en ácidos y en hidróxido sódico.

2. El hidróxido sódico o potásico precipita Cr(OH)<sub>3</sub>r soluble en exceso de reactivo, en frío con formación de una solución verde que contiene cromito, Cr(OH)<sub>4</sub> por ebullición de esta solución, se precipita Cr(OH)<sub>3</sub> (distinción del Al). El precipitado es anfótero y se disuelve, fácilmente en los ácidos.



3. El sulfuro amónico y los carbonatos y tiosulfatos alcalinos precipitan  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  por razones semejantes a las dichas en el aluminio. El  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  se hidroliza completamente en solución acuosa. La presencia de compuestos orgánicos no volátiles, con grupos OH, tales como el ácido tartárico, azúcar y almidón, impiden la precipitación del hidróxido.

4. Los acetatos alcalinos no dan precipitado con los iones cromo, ni en frío, ni hirviendo la solución. Si se parte de soluciones de sal crómica con cantidades relativamente grandes de hierro ( $\text{Fe}^{+++}$ ) y aluminio, por ebullición precipita  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . La precipitación de los metales trivalentes de este grupo por el acetato es siempre incompleta en presencia de cromo, a menos que el hierro o el aluminio se hallen en cantidades relativamente grandes.

## Metales del grupo 3b

### NÍQUEL, COBALTO, MANGANESO Y CINCO NÍQUEL

Estado Natural. El níquel se encuentra nativo en los meteoritos, asociado con el cobalto. Sus minerales principales son la millerita  $\text{NiS}$ , pendandita  $\text{NiS}(\text{FeS})_2$ , y garmierita  $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3(\text{H}_2\text{O})$ .

Propiedades. El níquel es un metal blanco, duro, con densidad de 8,9 y punto de fusión de  $1452^\circ$ . Es maleable y dúctil. No se oxida en el aire a temperaturas ordinarias. Como el hierro, es magnético, pero pierde esta propiedad calentado al rojo. Pequeñas cantidades de fósforo o arsénico hacen que el metal sea más fusible. Se ataca muy lentamente por los ácidos  $\text{HCl}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluidos o concentrados, pero se disuelve fácilmente en ácido nítrico diluido. El ácido nítrico concentrado lo vuelve pasivo.

Se conocen dos óxidos: el óxido níqueloso,  $\text{NiO}$  (verde) y el óxido níquelico,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (negro). El primero actúa como óxido básico y el último como un peróxido. Tratados con ácidos, se obtienen iones de níquel divalentes.

Sales de níquel. Las sales de níquel son solubles verdes, hidratadas y amarillas, anhidra. Sus soluciones acuosas son verdes; estas se pueden hacer casi incoloras mezclándolas con sal soluble de cobalto en la proporción de tres partes de níquel con una de cobalto. Las sales principales son:

Reacciones del ion níquel:

1. El hidróxido potásico o sódico da un precipitado gelatinoso, verde claro de hidróxido níqueloso, insoluble en exceso de reactivo.



El precipitado se disuelve fácilmente en ácidos y también en amoniaco y sales amónicas.

2. El amoniaco, muy diluido y añadido en pequeñas cantidades a una solución neutra exenta de sales amónicas, da lugar a una turbidez verde, debido a la formación de una sal básica.



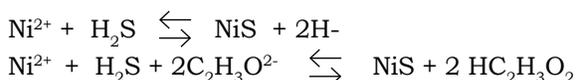
El precipitado se disuelve en exceso de reactivo, y da una solución azul rojiza, que contiene un catión complejo.



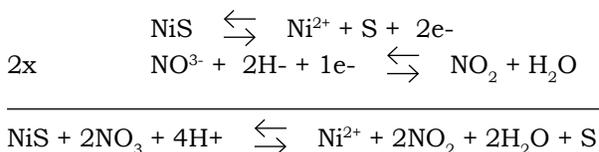
El amoniaco no da precipitado con las soluciones de níquel en presencia de sales amónicas, porque el efecto del ion común de éstas reduce la concentración de  $\text{OH}^-$  a tal grado, que no se llega a alcanzar la constante del P.S. del  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$  o del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Si esta explicación es correcta, es lógico que ocurra que cualquier otro hidróxido metálico cuya constante del P.S. sea mayor o ligeramente menor que la, de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  no precipite en presencia de suficientes sales amónicas. Experimentalmente se demuestra que de los metales divalentes corrientes el  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  pertenecen a esta clase. Por el contrario, no se impide la precipitación, en presencia de sales amónicas, de los hidróxidos de los iones trivalentes  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ , porque sus constantes de P.S. son mucho menores que las de la clase primera. Muchas veces se aprovecha esta diferencia de comportamiento para secar Al, Cr, y Fe (íco) de los otros metales de este grupo.

3. El sulfuro de hidrogeno no precipita con soluciones de níquel que contengan ácidos minerales o mucho ácido acético. Sin embargo, si la solución contiene una cantidad relativamente grande de acetato alcalino o si la solución se alcaliniza con  $\text{NH}_3$ , el sulfuro de hidrogeno precipita

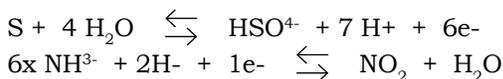
completamente el níquel al estado de sulfuro de níquel hidratado, NiS negro. Con soluciones de sales neutras, sin ácido libre, solamente tiene lugar una precipitación parcial, debido a la acumulación de  $\text{H}_3\text{O}^+$



4. El sulfuro amónico con soluciones neutras o alcalinas precipita sulfuro de níquel hidratado, negro, en apariencia ligeramente soluble en exceso de reactivo, particularmente en presencia de  $\text{NH}_3$  con formación de una solución parda oscura (distinción del Co). Esta solución no es una verdadera solución, sino una suspensión coloidal de NiS. Si se hierve el sulfuro de níquel o si se acidula con ácido acético y se hierve, el coloide se coagula. La presencia de cantidades grandes de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  impide la pectización del NiS. El sulfuro de níquel es prácticamente insoluble en  $\text{HCl}$  diluido en frío (distinción de los sulfuros de Mn, Zn y Fe). Es también insoluble en ácido acético, pero se disuelve fácilmente en ácido nítrico concentrado y caliente y en agua regia, con separación de azufre. Este generalmente se separa de la solución caliente en un estado plástico y aparece negro a causa de la presencia de algo de NiS incluido en él.



Si se continúa algún tiempo el tratamiento con ácido nítrico o agua regia, gran parte del azufre se oxida a ion bisulfato.



La facilidad con que NiS se disuelve en agua regia se debe parablemente a la formación del ion complejo  $[\text{NiCl}_4]^-$ . Al diluir la solución, este último se disocia fácilmente en  $\text{Ni}^{++}$  y  $4\text{Cl}^-$ .

Los sulfuros de Ni y Co tienen la propiedad particular de no precipitar de las soluciones con HCl diluido, y, sin embargo, una vez formados no se disuelven en HCl medianamente concentrado.

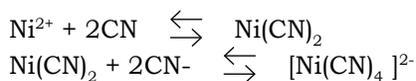
El comportamiento excepcional de estos sulfuros se explica en el supuesto de que cada uno de ellos existe en dos formas que tienen diferente solubilidad en los ácidos.

El sulfuro de níquel húmedo expuesto al aire, se oxida a NiSO<sub>4</sub>

5. El dimetilgloxima da con las soluciones de níquel un precipitado voluminoso de color rojo, de níquel - dimetilgloxima.

Este es un quelato. Se observará que el par de electrones libres de cada átomo de nitrógeno de los grupos NOH forman con el níquel un enlace coordinado covalente. Este ensayo fue propuesto por TcImgajeff, quien probó que es capaz de mostrar 1 parte de níquel en 400,000 partes de agua. No perjudican cantidades medianamente grandes de cobalto. Pero una concentración grande de iones hidronio, haría que la reacción se verifica en sentido contrario, porque la dimetilgloxima es un ácido débil. Por esta razón las soluciones acidas de Ni<sup>++</sup> no dan esta reacción; y es costumbre alcalinizarlas con amoniaco antes de añadir la gloxima. Sin embargo, debe evitarse un exceso de amoniaco, porque el Ni<sup>++</sup> tiene una gran tendencia a formar un complejo amoniacal. Es preferible acidular la solución con ácido acético y regularla con muchos iones acetato. De esta manera la acidez de la solución puede mantenerse con una concentración pequeña que permita la precipitación cuantitativa del Ni. No obstante, al efectuar este ensayo, si existe cobalto en gran cantidad, éste se combina preferentemente con la dimotilgloxima para dar un ion complejo de color oscuro, motivo por el cual es preciso emplear un exceso de reactivo cuando se halle en presencia de cobalto.

6. El cianuro potásico con soluciones neutras precipita cianuro de níquel, verde, Ni(CN)<sub>2</sub> fácilmente soluble en exceso de reactivo, con formación de un ion complejo estable.



## COBALTO:

Estado natural. El cobalto se encuentra nativo asociado con el níquel en los meteoritos. Los minerales más importantes son: esmaltina,  $\text{CoAs}_2$ ; cobaltina,  $\text{CoAsS}$ ; y eritrina  $\text{Co}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Propiedades. El cobalto es un metal de color gris de acero, con densidad de 8,5 y punto de fusión de  $1490^\circ$ . Es maleable y dúctil, y más duro que el hierro o el níquel. Se emplea mucho como catalizador en estado de gran división, principalmente en la hidrogenación de aceites. En forma compacta solo es atacado ligeramente por el aire húmedo. Análogamente al hierro y al níquel, es magnético, pero pierde esta propiedad si se calienta intensamente. Es atacado más fácilmente por los ácidos que el níquel y se disuelve lentamente en  $\text{HCl}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en caliente.

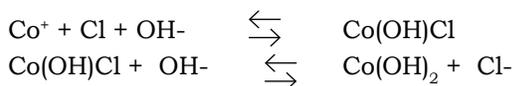
En ácido nítrico se disuelve fácilmente. Se conoce tres óxidos: óxido cobaltoso  $\text{CoO}$ , óxido cobáltico  $\text{Co}_2\text{O}_3$  cobaltoso-cobáltico  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , análogo al  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Estos óxidos disueltos producen iones cobaltosos,  $\text{Co}^{2+}$  y óxido en  $\text{HCl}$

Las sales de cobalto solubles corrientes hidratadas son rosarrojizas, lo mismo que en solución acuosa. Las sales en estado anhidro son amarillas o verdes. Los compuestos solubles principales son  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Las sales de cobalto tienen una capacidad más pronunciada para formar iones complejos y esta diferencia se aprovecha en algunos de los métodos de separación.

## Reacciones del ion cobaltoso:

1. El hidróxido sódico precipita sal básica azul en soluciones, en frío. Por el calor, con exceso de base, el precipitado se transforma en hidróxido de cobalto rosa



El precipitado es insoluble en exceso de reactivo. Expuesto al aire, el hidróxido se vuelve pardo, debido a la oxidación (analogía con  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y distinción del  $\text{Ni}^{2+}$ )

2. El amoníaco, en ausencia de sales amónicas, produce el mismo precipitado que en la reacción anterior. Este se disuelve en exceso de

precipitante y da una solución amarillo pardusca y separación de un precipitado, en copos, verde claro. Expuesta al aire, la solución parda se vuelve rojiza, debido a la formación de un complejo con amoniaco del cobalto trivalente, tal como  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

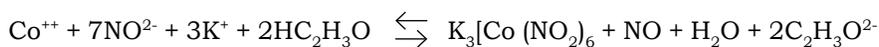
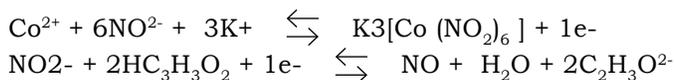
Las soluciones de cobalto con sales amónicas o ácido libre no precipitan con  $\text{NH}_3$ .

Como en el caso del Al, Cr y Fe, la precipitación del  $\text{Co}(\text{OH})_2$  se impide por la presencia de ácidos orgánicos no volátiles o azúcar.

3. El sulfuro de hidrógeno actúa de igual manera que con el níquel.

4. El sulfuro amónico con soluciones neutras o alcalinas da precipitado negro, de sulfuro de cobalto hidratado,  $\text{CoS}$ , el precipitado, a diferencia del  $\text{NiS}$ , no manifiesta tendencia a pasar al estado coloidal, y por lo tanto es insoluble en exceso de precipitante. La presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  favorece la precipitación. El sulfuro de cobalto es prácticamente insoluble en  $\text{HCl}$  (distinción del Mn, Zn y Fe). También es insoluble en ácido acético, pero se disuelve fácilmente en ácido nítrico concentrado y caliente y en agua regia, con separación de azufre (véanse las igualdades en la reacción 4 en Níquel).

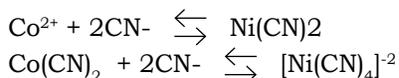
5. El nitrito potásico añadido en exceso a una solución medianamente concentrada de cobalto acidulada con ácido acético, da precipitado cristalino, amarillo, de hexanitrocobaltiato potásico,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{H}_2\text{O})_3$  (distinción y método de separación del Ni). Con soluciones diluidas el precipitado aparece al calentar la solución y dejarla en reposo algún tiempo.



El precipitado es algo soluble en agua, pero solo ligeramente soluble en soluciones concentradas de sales potásicas (efecto del ion común). Es insoluble en alcohol y en exceso de solución de  $\text{KNO}_2$ . Por tanto, para precipitar rápidamente cobalto al estado de  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  la solución de cobalto ha de concentrarse por evaporación, si contiene ácido mineral se reemplaza por el ácido acético, la solución

se satura con KCl y entonces se trata con exceso de solución de  $\text{KNO}_2$ . Si luego se calienta la mezcla y se agita fuertemente, la precipitación se verifica al poco tiempo.

6. El cianuro potásico con soluciones neutras precipita cianuro cobaltoso, pardo claro  $\text{Co}(\text{CN})_2$ , fácilmente soluble en exceso de precipitante, en frío, con formación de cobalto cianuro potásico.



#### MANGANESO:

Estado natural. El metal manganeso no se encuentra en estado libre. Su mineral principal es pirolusita  $\text{MnO}_2$ . También se encuentra en la braunita,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; manganita,  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ ; Hausmanita,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dialogita,  $\text{MnCO}_3$ . Casi todos los minerales de hierro contienen manganeso.

Propiedades. El manganeso (libre de carbono) es un metal gris rojizo, con una densidad de 7.2 y punto de fusión de  $1260^\circ$ . Puro, no se oxida expuesto al aire húmedo. El metal se disuelve en los ácidos diluidos, con formación de ion manganeso.

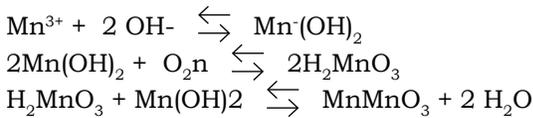
El manganeso forma una gran diversidad de compuestos, en los cuales el metal posee una valencia positiva de 2, 3, 4, 6 ó 7. En soluciones ácidas, el manganeso divalente es muy estable. Por lo que, en presencia de ácido, las formas más oxidadas del manganeso son reducidas fácilmente al estado divalente por reductores apropiados. En medio, neutro o alcalino, el manganeso tetravalente parece que posee un grado mayor de estabilidad, y por eso los estados superiores de valencia se reducen y los inferiores se oxidan a esta forma del manganeso si se tratan convenientemente en soluciones neutras o alcalinas. El manganeso trivalente es estable sólo en presencia de considerable exceso de ácido, mientras que el hexavalente es estable sólo en presencia de mucho álcali. El manganeso heptavalente posee un alto grado de estabilidad, excepto en presencia de ciertos reductores.

Se conocen cinco óxidos de manganeso, que son:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

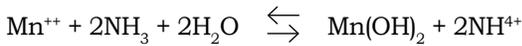
Reacciones del ion manganeso:

1. El hidróxido sódico o potásico producen precipitado blanco de hidróxido manganeso, el cual rápidamente se oxida en el aire, se vuelve

primero pardo y finalmente pardo oscuro (casi negro), debido a la formación de manganito manganoso. Los cambios sucesivos se representan por las reacciones siguientes:



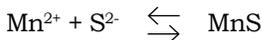
2. El amoniaco añadido a una solución neutra de sal manganosa, que no contenga sal amónica, precipita  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  de color blanco, el cual se oxida a  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  como en la reacción anterior.



En presencia de suficiente ion amonio, no se forma precipitado, debido a la disminución de la concentración del ion  $\text{OH}^-$ .

Si se deja esta solución en reposo al aire, el  $\text{Mn}^{++}$  se oxida lentamente y da lugar al ácido manganoso pardo, insoluble, que precipita; y si la solución se deja expuesta al aire suficiente tiempo, todo el manganeso precipita. Este comportamiento del manganeso a detenerse en cuanto en su separación de los metales trivalentes, Al, Cr y Fe.

3. El sulfuro amónico precipita sulfuro manganoso hidratado rosa claro.



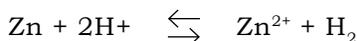
Expuesto al aire, el precipitado se vuelve pardo, debido a la oxidación. La presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  favorece la precipitación, porque el sulfuro primeramente formado es coloidal. Se disuelven fácilmente en ácidos diluidos (distinción de Ni y Co), hasta en acético (distinción Zn, así como Ni y del Co)

#### CINC

Estado Natural. El cinc no se encuentra en estado libre. Sus minerales principales son: la esfalerita o blenda de cinc.  $\text{ZnS}$ : smithsonita,  $\text{ZnCO}_3$ ; calamina,  $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{SiO}_3$ ; cincita,  $\text{ZnO}$ . Casi todos los minerales de cinc contienen cadmio.

Propiedades. El cinc es un metal blanco azulado, con una densidad de 7,14 y un punto de fusión de  $419^\circ$ . El cinc fundido en moldes es quebradizo y cristalino.

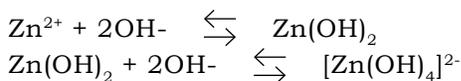
Calentado a 100° o a 150°, se vuelve blando y se puede estirar en alambre y extenderse en hojas, con un martillo, expuesto al aire experimenta una oxidación superficial y se recubre de una película protectora de óxido o carbonato. El cinc comercial corriente se disuelve fácilmente en los ácidos clorhídrico, sulfúrico y acético diluidos, con desprendimiento de H<sub>2</sub> y formación del ion cinc divalente.



Sin embargo, el cinc puro se disuelve muy lentamente en los ácidos, pero la disolución tiene lugar fácilmente si contiene indicios de los metales situados en la parte inferior de la serie de f. e. m. tales como Cu, Pb o Ag

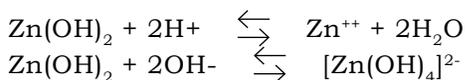
Reacciones del ion cinc:

1. El hidróxido sódico o potásico produce un precipitado gelatinoso, blanco, de hidróxido de cinc, fácilmente soluble en exceso de reactivo, con formación de un cincato (como el Al y distinción del Fe (ico) y Mn)

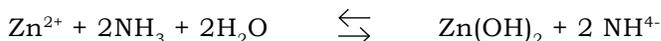


El hidróxido de cinc es anfótero, y por tanto actúa como base débil y ácido débil.

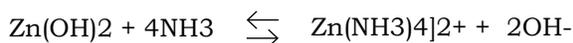
Su solubilidad en bases y ácidos concentrados se puede representar de la manera siguiente:



2. El amoníaco. Con soluciones neutras exentas de sales amónicas, produce precipitado blanco de Zn(OH)<sub>2</sub> fácilmente soluble en exceso de reactivo y en sales amónicas.

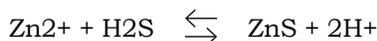


La solubilidad del  $\text{Zn(OH)}_2$  se debe a la formación del catión complejo  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2-}$  o  $[\text{Zn(NH}_3)_6]^{2+}$  ( semejanza con Ni y Co y distinción de Al, Cr, Fe y Mn).



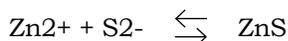
La explicación de la solubilidad del  $\text{Zn(OH)}_2$  en sales amónicas, así como la dificultad del  $\text{Zn}^{2+}$  para producir precipitado de hidróxido en presencia de sales amónicas, es la misma que la mencionada para el níquel en la segunda reacción de identificación.

3. El sulfuro de hidrogeno, no precipita  $\text{ZnS}$  a partir de las soluciones acidas de cinc que contengan una concentración de ion hidronio igual o mayor que la que corresponde a una solución de  $\text{HCl}$  0.3 M. En estas condiciones la concentración de  $\text{S}^{2-}$  es demasiado pequeña para exceder la constante del  $p, s$ , del  $\text{ZnS}$ . A partir de soluciones de sales de cinc de ácidos inorgánicos o de soluciones acidas cuyo pH es mayor que 0,6 tiene lugar la precipitación parcial del sulfuro. En el primer caso se verifica la acumulación de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y por lo tanto se impide la precipitación completa.



Se puede efectuar la precipitación completa en los casos anteriores por adición a la solución de una cantidad moderada de acetato alcalino. Este reduce la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y así aumenta la concentración de  $\text{S}^{2-}$ . De soluciones de  $\text{Zn(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  el  $\text{H}_2\text{S}$  precipita todo el cinc al estado de sulfuro, por ebullición.

4. El sulfuro amónico con soluciones neutras o alcalinas produce precipitado blanco de sulfuro de cinc hidratado



El precipitado es insoluble en exceso de reactivo, pero se peptiza por un exceso de  $\text{H}_2\text{S}$  o por bisulfuro alcalino. La presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ayuda a la precipitación al coagular el  $\text{ZnS}$  coloidal que se forma primeramente.

El sulfuro de cinc se disuelve en ácidos minerales diluidos, pero es insoluble en ácido acético y en álcalis acústicos.

## Metales del grupo 4

### BARIO, ESTRONCIO Y CALCIO

Estos cationes precipitan con carbonato de amonio  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$  en ausencia de sales amoniacas como carbonatos, todos de color blanco.

Bario

Estado natural:

El Bario se encuentra principalmente en los minerales witherita,  $\text{BaCO}_3$ , y Baritina o espato pesado,  $\text{BaSO}_4$ . Se encuentra también en cantidades pequeñas asociadas con los minerales de calcio.

Propiedades:

El Ba es blanco Argentino, con una densidad de 4 y un punto de fusión de  $850^\circ$ , reacciona con el agua, y da  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , con desprendimiento de  $\text{H}_2$ . Se conocen dos oxidos de Ba,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaO}_2$  que son sustancias blancas. El último se emplea para la preparación del peróxido. El monóxido de bario,  $\text{BaO}$ , se obtiene cuando se calienta fuertemente el carbonato, nitrato, hidróxido u oxalato. Reacciona con agua para formar el hidróxido, con desprendimiento de mucho calor.

Reacciones del ión bario:

1. El carbonato amónico o sódico.

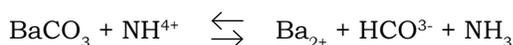
Con las soluciones neutras o alcalinas de las sales de  $\text{Ba}^{++}$ , producen un precipitado blanco en forma de copos de  $\text{BaCO}_3$ , el cual se vuelve cristalino por el reposo o con ayuda de calor .



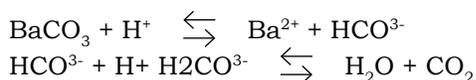
El precipitado es ligeramente soluble en las sales amónicas de ácidos fuertes. Así, para precipitar cantidades pequeñas de  $\text{BaCO}_3$ , la solución ha de estar exenta de sales amónicas. El que el  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$  no precipite pequeñas cantidades de los metales alcalinotérreos al estado de carbonato en presencia de sal amoniacas, se puede explicar de la manera siguiente: Como el ión  $\text{NH}_4^+$  es un ácido reacciona fácilmente con la base. Ión carbonato,  $\text{CO}_3^{-2}$ ; este ión es la base porque se asocia a protones y forma el ión bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ . La reacción puede formularse como sigue:



El objeto de esta reacción es hacer disminuir la concentración de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  de la solución hasta un grado tal, que no puede alcanzarse el valor de la constante del producto de solubilidad para el  $\text{BaCO}_3$  cuando es pequeña la concentración de  $\text{Ba}^{2+}$ . La explicación anterior tiene también en cuenta la pequeña pero apreciable solubilidad de los carbonatos de los metales alcalinotérreos en cloruro amónico. Para estos casos, la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  derivada de la solución del precipitado es disminuida por el  $\text{NH}_4^+$ , y en consecuencia debe disolverse una nueva cantidad de precipitado. Los cambios anteriores se pueden presentar brevemente por la reacción siguiente:



El carbonato bórico se disuelve fácilmente en ácidos aún en los ácidos carbónico y acético.

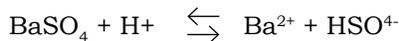


## 2. El ácido sulfúrico diluido.

O cualquier sulfato soluble da aún con soluciones muy diluidas de sales de Ba, precipitado blanco, denso finamente dividido, de  $\text{BaSO}_4$ ,

Prácticamente insoluble en agua (la solubilidad es aproximadamente 2,5mg por litro). El precipitado es insoluble en  $\text{HCl}$  o en  $\text{HNO}_3$  diluidos, si bien, es algo soluble en los ácidos concentrados. En  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido es aún menos soluble que en agua, debido al efecto del ión común.

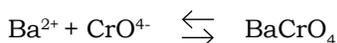
Su ligera solubilidad en  $\text{HCl}$  o en  $\text{HNO}_3$  concentrados se debe la formación de  $\text{HSO}_4^-$ :



La cantidad de  $\text{BaSO}_4$  disuelta por el ácido tiene que ser muy pequeña, porque como el  $\text{BaSO}_4$  es tan poco soluble en agua, solamente puede proporcionar a la solución una concentración muy pequeña de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Por adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y caliente al  $\text{BaSO}_4$  se disuelven cantidades pequeñas del precipitado.

### 3. El cromato potásico.

Da precipitado amarillo con solución neutra o acética de iones de Ba<sup>++</sup>:



El precipitado diluido es prácticamente insoluble en agua y en ácido acético diluido (distinción del Cr y Ca), pero se disuelve en ácidos minerales.

Si se añade un ácido a una solución de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, el color amarillo se vuelve anaranjado-rojizo, por formarse CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Los equilibrios iónicos son:



### 4. El oxalato amónico:

Con soluciones medianamente diluidas de iones de Ba<sup>2+</sup> de precipitado blanco de oxalato bórico, BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O). El precipitado es algo soluble en agua (0.09gr. por litro a 18°) y soluble en ácido acético hirviente (distinción del Ca).

### 5. Ferricianuro potásico.

Con soluciones concentradas de iones de bario produce un precipitado cristalino de ferrocianuro de potasio y bario BaK<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Si hay sales amónicas, se forma un precipitado de ferrocianuro de amonio, bario y potasio, de composición variable.

ESTRONCIO:

Estado natural y propiedades:

Los minerales más importantes del estroncio son estroncianita, SrCO<sub>3</sub>, y celestina SrSO<sub>4</sub>. El estroncio se encuentra también en pequeñas cantidades asociadas con los minerales de calcio. El metal es de color blanco argentino con una densidad de 2.6 y punto de fusión de 800°. El estroncio presenta propiedades intermedias entre el calcio y las del Bario. En hidróxido Sr(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> es menos soluble que el compuesto correspondiente de Ba<sup>++</sup>, si bien más soluble que el Ca(OH)<sub>2</sub>. Los compuestos de estroncio son generalmente blancos a excepción del cromato, las sales solubles corrientes son SrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, SrBr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> y Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

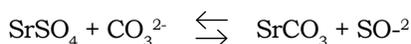
## Reacciones del ión estroncio.

### 1. El carbonato amónico.

Da precipitado blanco de  $\text{SrCO}_3$ , más insolubles en agua que el  $\text{BaCO}_3$ , por otra parte posee las mismas solubilidades que el  $\text{BaCO}_3$ .

### 2. El ácido sulfúrico diluido.

O cualquier sulfato soluble, produce precipitado blanco de  $\text{SrSO}_4$ . El precipitado es más soluble en agua (110mg por litro a  $20^\circ$ ) que la sal de  $\text{Ba}^{2+}$ . Se disuelve algo en ácido diluido y concentrado, debido a la formación de  $\text{HSO}_4^-$ , si bien es menos soluble que  $\text{CaSO}_4$  se puede transformar en el carbonato correspondiente al hervirlo con solución concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



### 3. Los cromatos alcalinos:

No precipitan cromatos de estroncio de soluciones diluidas y ni de soluciones concentradas que contengan ácidos acéticos (distinción de los métodos de separación de los iones de  $\text{Ba}^{++}$ ). La explicación, de porque el  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  no precipita  $\text{SrCrO}_4$ , en solución acética.

### 4. Reacción de la llama:

Las sales de estroncio de preferencia el cloruro, calentadas en llama Bunsen, le comunican un color carmesí característico.

### CALCIO:

#### Estado natural.

El calcio se encuentra muy extendido en la naturaleza y constituye aproximadamente el 3.5% de la corteza terrestre. Se encuentra en gran número de minerales y rocas. Se encuentran también muchas aguas naturales a consecuencia de la acción de los agentes naturales atmosféricos sobre las rocas. Varias formas de  $\text{CaCO}_3$ , como mármol, creta, piedra caliza, y aragonito.

#### Propiedades:

El calcio metálico es de color blanco argentino, con densidad de 1.58 y punto de fusión de  $810^\circ$ .

Por sus propiedades químicas se parece al Sr y Ba. El hidróxido cal apagada es muchísimo menos soluble en agua que los compuestos correspondientes de Ba y Sr (100gr de la solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $20^\circ$ ), contiene 0.165gr. de la base.

Su solubilidad disminuye al aumentar la temperatura; por lo tanto, si una solución saturada se calienta a ebullición, la solución se turbia, debido a alguna separación del sólido disuelto. Este comportamiento de dicha solución está en armonía con el hecho de que el hidróxido, de manera distinta a muchos compuestos, se disuelve en agua, con desarrollo de calor (principio de Le chatelier).

Reacciones de los iones de calcio:

1. Amoniaco:

Lo mismo que con los iones de bario.

2. Sulfuro amónico.

Lo mismo que con los iones de bario.

3. El carbonato amónico.

Precipita  $\text{CaCO}_3$  blanco, amorfo que calentado se vuelve gradualmente cristalino; es más insoluble en agua que el  $\text{BaCO}_3$ .

4. El ácido sulfúrico diluido o cualquier sulfato soluble:

Precipita solamente en soluciones concentradas, sulfato cálcico, blanco  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . El cual se disuelve en un volumen grande de agua (2.8gr. de

Sal anhidrido por litro) da un precipitado que es más soluble n ácidos que el  $\text{BaSO}_4$ , o el  $\text{SrSO}_4$  debido a la formación de  $\text{H SO}_4^-$ . Es mucho más soluble que en una solución concentrada y caliente  $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$  que da el correspondiente de estroncio (distinción y método de separación del estroncio).

5. El ferrocianuro de potasio:

Da un precipitado blanco, cristalino de ferrocianuro cálcico-potásico,  $\text{Ca}[\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{H}_2\text{O})_3$ .

En presencia de sales amónicas se forma un precipitado blanco, cristalino, de ferrocianuro de amonio, potasio y calcio de composición variable.

Las sales de calcio comunican a las sales de calcio coloración roja-amarillenta.

## Metales del grupo 5

MAGNESIO, POTASIO, AMONIO Y SODIO

MAGNESIO:

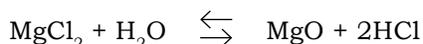
Estado natural: El magnesio no se presenta en estado libre en la naturaleza. Combinado se encuentra ampliamente distribuido en muchos minerales y rocas. Aproximadamente el 2,2 por 100 de la corteza

terrestre lo constituye el magnesio. Los minerales más importantes son: magnesita,  $\text{MgCO}_3$ , dolomía,  $(\text{MgCO}_3)(\text{CaCO}_3)$ ; espinela,  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ ; carnalita,  $(\text{MgCl}_2)(\text{KCl})(\text{H}_2\text{O})_6$ ; kieserita,  $\text{MgSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ ; sal de Espom  $\text{MgSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ , y numerosos silicatos, tales como talco o piedra de jabón,  $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$ ; asbesto,  $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4$ ; serpentina,  $\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_9$ ; hornablenda,  $\text{CaMg}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , y espuma de mar,  $\text{Mg}_2\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$ .

Propiedades. El magnesio es un metal blanco argentino, con una densidad de 1,7 y punto de fusión de  $651^\circ$ . Es duro, dúctil y maleable. Descompone muy lentamente el agua a ebullición, si bien se disuelve rápidamente en ácidos diluidos, con desprendimiento de  $\text{H}_2$ .

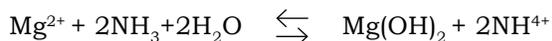
El óxido de magnesio,  $\text{MgO}$ , es un polvo blanco, que se obtiene al calentar el hidróxido, carbonato, nitrato, sulfato u oxalato. Es ligeramente soluble en agua. A la que comunica reacción alcalina, siendo la solubilidad 0,0006g. En 100c.c. de agua a  $18^\circ$ . El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es un compuesto insoluble, blanco, que se precipita por adición de un hidróxido alcalino a una solución de iones  $\text{Mg}^{++}$ .

La mayor parte de los compuestos de magnesio son blancos y se disuelven en agua o en ácidos. Las sales solubles corrientes de magnesio son:  $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $\text{MgSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$  y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ . Si se calienta el  $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$  no se obtiene la sal anhidra, porque se verifica la reacción siguiente:



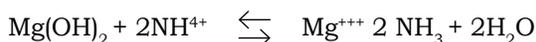
Reacciones del ion magnesio:

1. El amoníaco con soluciones neutras de magnesio exentas de sales amónicas, produce precipitación parcial de hidróxido magnésico blanco, gelatinoso,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

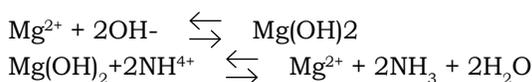


El que no sea completa la precipitación se debe al aumento de la relación de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{OH}^-$  a medida que la reacción anterior progresa, y hace que la concentración de  $\text{OH}^-$  a medida que la reacción anterior progresa, y hace que la concentración de  $\text{OH}^-$ , que ya de por sí es pequeña, llegue a reducirse tanto, que mucho  $\text{Mg}^{++}$  queda sin precipitar. El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se disuelve fácilmente en ácidos. También

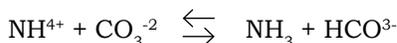
se disuelve en presencia de sales amónicas, de suficientes sales amónicas. Esta propiedad del  $Mg^{++}$  la poseen también el  $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Ni^{++}$  y  $Co^{++}$ .



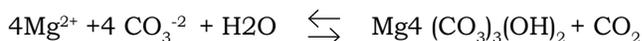
2. El hidróxido sódico o el hidróxido cálcico en ausencia de sales amónicas dan el mismo precipitado que en 1. El  $Mg(OH)_2$  es insoluble en exceso de reactivo, pero recién precipitado se disuelve fácilmente en soluciones de sales amónicas.



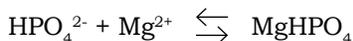
3. El carbonato amónico no precipita a los iones magnesio en presencia suficientes sales amónicas. Estas reducen la concentración del ion  $CO_3^{2-}$  suficientemente para impedir que se alcance la contaste de P.S. del  $MgCO_3$ .



En soluciones que no contengan sales amónicas precipita una sal básica, blanca, de composición variable, despejada en reposos o por ebullición.

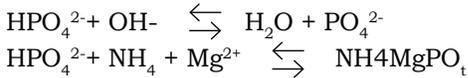


4. El fosfato di sódico añadido a una solución neutra de sal de magnesio produce precipitado en copo de  $MgHPO_4 \cdot (H_2O)_7$  sin embargo, a la solución magnésica se le añade amoníaco y cloruro amónico antes de agregar sulfato di sódico, se forma un precipitado blanco, cristalino, característico.

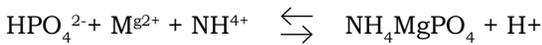


La solución se alcaliniza con  $NH_3$  por dos razones: 1. Para ser completa la precipitación, pues de otra manera el  $H^+$ , producido como

producto secundario de la reacción, tendría un efecto disolvente sobre el precipitado, como aparece en la reacción reversible siguiente:



Según la reacción anterior, cualquier ácido que sea más fuerte que el  $\text{HPO}_4^{2-}$  disolverá el  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ . Haci, el ácido acético, que en solución 0,1 N ioniza el 1,3 por 100 lo disolverá porque el  $\text{HPO}_4^{2-}$  en solución 0,1 N esta ionizado solo el 0,001 por 100, drolisis según la reacción:



Por consiguiente, es evidente que la adición de  $\text{NH}_3$ , hace menor esta tendencia.

La presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  impide la precipitación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  cuando la solución se alcaliniza con  $\text{NH}_3$ . También, por efecto del ion común, ayuda a la precipitación.

Con soluciones diluidas, el precipitado se forma lentamente (debido a su tendencia a formar soluciones sobresaturadas), pero se puede acelerar por enfriamiento y fuerte agitación de la mezcla. El precipitado es algo soluble en agua (8,6 x 10. g. por litro a 20°), si bien es prácticamente insoluble en agua amoniacal al 2,5 por 100.

5. El oxalato amónico con soluciones diluidas de sales magnésicas no produce precipitado; sin embargo, en soluciones concentradas se forma precipitado de  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ . La presencia de las sales amónicas hace que la precipitación sea incompleta.

6. El  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (en presencia de sales amónicas) y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no precipita con el ion magnesio.

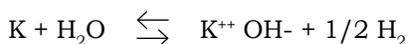
7. El 0-p-dihidroximonoazt»p-nitrobenceno, aun con soluciones muy diluidas, da una laca azul celeste. El ensayo se realiza de la manera siguiente: se añade una gota de reactivo a la solución magnésica ligeramente acidulada con  $\text{HCl}$ , y al alcalinizar luego con solución diluida de  $\text{NaOH}$ , se forma la laca azul. El  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$  y los metales alcalinotérreos no dan esta reacción. Si hay sales amónicas se eliminan previamente. El  $\text{Ni}$  y el  $\text{Co}$  dan precipitados, pero estos tienen un matiz diferente que la laca de  $\text{Mg}$ .

8. El ferrocianuro potásico en presencia de  $\text{NH}_4^+$  precipita el magnesio en forma DE  $\text{KNH}_4$  ( $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ).

POTASIO:

Estado natural. El potasio se encuentra muy distribuido en la naturaleza Como constituyente de muchos silicatos. Al estado de cloruro potásico se encuentra en el agua del mar en la proporción de 0,08 por 100. Los minerales más importantes son: carnalita ( $\text{MgCl}_2$ )( $\text{KCl}$ )( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_6$ ; kainita, ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )( $\text{MgSO}_4$ ) ( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$ ; silvina,  $\text{KCl}$ ; feldespato,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , y muscovita,  $\text{KH}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

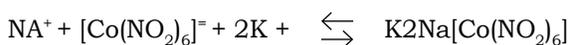
Propiedades. El potasio es un metal blando, de color blanco argentino, que se oxida rápidamente expuesto al aire. Descompone violentamente el agua, desprendiéndose  $\text{H}_2\text{O}$ , que arde con llama de color púrpura.



La solución resultante es una base fuerte. Con excepción del tartrato ácido, cobaltinitrito y cloroplatinato, casi todas las sales de potasio son solubles en agua.

Reacciones del Ion potasio

1. El cobaltinitrito sódico,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , con soluciones de sales de potasio, aciduladas con ácido acético, da precipitado amarillo de cobaltinitrito sódico-potásico :



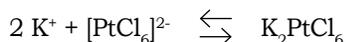
La composición del precipitado varía con las cantidades relativas del reactivo y de la sal potásica (Cunningham y Perkins, Jour. Am. Ch. Soc., 1996). Si la sal potásica está en exceso, se forma  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Con soluciones diluidas, se puede acelerar la precipitación por el calor.

Sin duda alguna, este reactivo es el mejor conocido para la investigación del potasio, para su empleo se han de tomar las precauciones siguientes: (1) Como las sales amónicas dan precipitado semejante, éstas se han de eliminar completamente. (2) La solución no debe ser alcalina, pues precipitaría  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . (3) Los yoduros y otros agentes reductores perjudican en este ensayo; los yoduros son

oxidados a I<sub>2</sub> por el nitrito. Así, pues, para reconocer el potasio en el KI, se trata éste en una cápsula con exceso de HNO<sub>3</sub>, y se evapora la solución a sequedad.

Se disuelve el residuo en un poco de agua, se acidula con ácido acético y se añade el reactivo.

2. El ácido cloroplatinico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) con soluciones concentradas de sales de potasio produce precipitado amarillo cristalino de cloroplatino potásico.



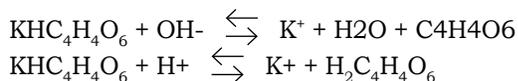
Si se parte de soluciones medianamente diluidas, se verifica la precipitación sólo después de algún tiempo, si bien se puede acelerar si se enfría, agita o sacude fuertemente la mezcla, en un tubo de ensayo.

Las soluciones de yoduro o cianuro potásico no dan esta reacción debido a que estos aniones actúan sobre el reactivo, así que estas sales primeramente se deben transformar en cloruro por evaporación, dentro de la vitrina, con HCl concentrado. Las sales de amonio con este reactivo dan un precipitado semejante; por consiguiente, se han de eliminar antimonio hacer aplicación de este ensayo.

3. El ácido tartárico (H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) con soluciones neutras concentradas de sales potásicas produce precipitado blanco cristalino de tartrato potásico ácido:



Se puede acelerar la precipitación por fuerte agitación de la mezcla. El precipitado es soluble en álcalis y en ácidos minerales.



Puesto que las sales amónicas dan un precipitado semejante con este reactivo, han de ser eliminadas antes de aplicar este ensayo.

5. El sulfito de circonio, Zr(SO<sub>4</sub>), produce un precipitado de sulfato doble cuando se añade a una solución acuosa concentrada de K<sup>-</sup>. Este ensayo es aplicable a las soluciones que contienen grandes cantidades de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>.

6. Ensayo a la llama. Las sales de potasio, con preferencia el cloruro y el nitrato, comunican a la llama Bunsen color violeta. Bunsen determinó la sensibilidad de este ensayo, siendo 0,001 mg. la cantidad de KCl que se puede apreciar. En este ensayo perjudican cantidades pequeñas de compuestos de sodio, porque enmascaran el color.

7. El cloruro potásico calentado, sin llegar al rojo, no se volatiliza (distinción de las sales amónicas).

#### AMONIO:

Estado natural: La atmósfera y las aguas naturales contienen pequeñas cantidades de amoniaco combinado al estado con nitrito o carbonato, resultado de la descomposición bacteriana de la materia vegetal o animal. La materia orgánica nitrogenada, tal como carbón, pelos, cuernos y cascos de animales, calentada en vasija cerrada, produce gas amoniaco. Este fue el método primitivo de preparar este gas.

Propiedades. El amoniaco es un gas incoloro, con un olor penetrante. Es más ligero que el aire y muy soluble en agua.

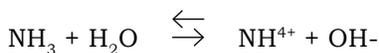
A 0° y 760 mm, de Hg, de presión, un volumen de agua disuelve 1298 volúmenes de NH<sub>3</sub>. Como la solubilidad varía inversamente a la temperatura el gas se puede expulsar de su solución por ebullición. La densidad de la solución acuosa de NH<sub>3</sub> llamada agua amoniacal, disminuye a medida que aumenta la concentración del gas. Cuando el NH<sub>3</sub> se disuelve en el agua, se desprende calor, debido a la reacción que puede representarse de la manera siguiente:



Gas disuelto

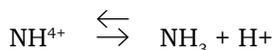
La solución es básica debido a la pequeña concentración de iones OH<sup>-</sup> existentes, aun en soluciones concentradas de NH<sub>3</sub>.

El cambio que se verifica cuando el gas reacciona con el agua se puede representar así:



Desde este punto de vista, el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> puede considerarse un ion complejo de H<sup>+</sup> y, al igual que todos estos iones es capaz de disociarse en pequeño grado en sus componentes NH<sub>3</sub> y H<sup>+</sup> conforme a la

igualdad siguiente, con tal que haya una base como el agua para tomar el protón liberado:



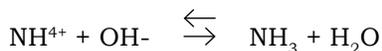
En una solución amoniacal tenemos todas estas especies moleculares controladas en la igualdad (1). En equilibrio, como la concentración del agua es constante, tenemos:

$$\frac{[\text{NH}_3] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{NH}_4^+} = 1.8 \times 10^{-5}$$

El pequeño valor de la constante prueba que el  $\text{NH}_4^+$  y el  $\text{OH}^-$  solamente pueden existir en pequeña concentración mutua. Cuando la solución contiene un exceso de uno o ambos de estos iones, la reacción (1) se verifica hacia la izquierda y aumenta la concentración de  $\text{NH}_3$ .

Reacciones del Ion amonio:

1. El hidróxido sódico (o la solución concentrada de cualquier base fuerte), añadido a una sal amónica sólida o a una solución suficientemente concentrada de ésta, descompone la sal amónica, con desprendimiento de gas amoníaco. Este se puede reconocer por su olor característico o por su aptitud para volver azul el papel húmedo de tornasol.



El  $\text{NH}_3$  desprendido se puede identificar también por su propiedad de ennegrecer un papel de nitrato mercurioso:

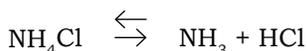
Con soluciones diluidas de sales amónicas o si la mezcla sólida contiene un tanto por ciento pequeño de  $\text{NH}_4^+$ , necesario calentar la mezcla después de agregar el álcali. (Léase la nota a continuación antes de empezar a calentar).

Nota. Este ensayo no se puede realizar con seguridad personal en un tubo de ensayo, debido a la tendencia a saltar que tiene la mezcla cuando se calienta, con el peligro posible de que la mezcla alcalina alcance a los ojos. Por consiguiente, el ensayo ha de realizarse siempre

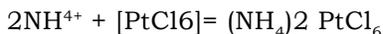
en un vaso pequeño. Se pueden reconocer fácilmente cantidades moderadas de  $\text{NH}_4^+$  sin calentar evita un exceso de álcali y se agita bien la mezcla sin embargo, si se han de reconocer cantidades pequeñas, ha de calentarse suavemente la mezcla (sin llegar al punto de ebullición), y agitar contantemente, teniendo gran cuidado de no coloca la cara directamente sobre el vasito, por el peligro indicado antes ¡No oler los vapores mientras se calienta la mezcla! Después de calentar la mezcla aproximadamente un minuto a pequeña llama, se separa de la misma el vasito y con precaución se huele el vapor.

2. El cobaltinitrito sódico da un precipitado amarillo semejante al que se forma con los compuestos de potasio. Así pues, para reconocer el potasio con este reactivo, han de eliminarse previamente las sales amónicas. Esto se lleva a cabo cuando se calienta la mezcla en una cápsula de porcelana justamente al llegar al rojo, hasta que no se desprendan más humos de sales amónicas.

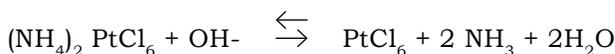
3. Acción del calor sobre las sales amónicas. Todas las sales amónicas, a una temperatura justamente al llegar al rojo, se volatizan o se descomponen (distinción y método de separación del K y del Na). En muchos casos en que el ácido es volátil, el vapor de la sal sufre gran disociación en el ácido y en el amoniaco; pero éstos rápidamente se combinan por enfriamiento, y forman de Nuevo la sal. Así con el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  la acción se puede representar por la reacción reversible:



4. El ácido cloroplatinico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) precipita cloroplatinato amónico amarillo, cristalino, en las mismas condiciones dadas para las sales de potasio.



El precipitado se descompone por exceso de  $\text{NaOH}$  con desprendimiento de  $\text{NH}_3$  (distinción de las sales de potasio).



5. Reactivo de Nessler. Para reconocer cantidades muy pequeñas de amoníaco o de  $\text{NH}_4^+$  en el agua potable, se emplea la solución alcalina de yoduro mercúrico potásico. Cantidades normales de  $\text{NH}_4^+$  dan precipitado pardo rojizo, mientras que cantidades muy pequeñas producen coloración amarilla.

Moderadas de  $\text{NH}_4^+$  dan precipitado pardo rojizo, mientras que cantidades muy pequeñas producen coloración amarilla.



SODIO:

Estado natura: El sodio en combinación, es uno de los elementos más extensamente distribuidos, y constituye aproximadamente el 2,36 por 100 de la corteza terrestre. El agua del mar contiene aproximadamente 2,8 por 100 de cloruro sódico.

Los minerales más importantes son: halita o sal gema,  $\text{NaCl}$ ; nitro de Chile,  $\text{NaNO}_3$ , bórax,  $\text{Na}_2\text{B}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ; trona,  $(\text{Na}_2\text{CO}_3)(\text{NaHCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ ; criolita,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , y muchos silicatos, tales como albita,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ .

El sodio metálico se asemeja al potasio en sus propiedades físicas y químicas. Todos los compuestos de sodio son solubles en agua, a excepción del piroantimoniato, fluosilicato y algunas sales complejas de uranio y magnesio.

Reacciones del ion sodio:

1. El acetato de uranio y magnesio con las soluciones de sodio que no sean demasiado diluidas, da precipitado cristalino, de acetato de uranio, magnesio y sodio  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9(\text{H}_2\text{O})$  no verifican esta reacción, Cuando el reactivo se prepara tal como se indica en el Apéndice puede investigarse con el mismo, 1 mg. de  $\text{Na}^+$  en presencia de 100 mg. de K. Véase más adelante el procedimiento para determinar la cantidad de sodio.

2. El ácido cloroplátinico, ácido tartárico y cobaltinitrita sódico no, precipitan con las sales de sodio,

3. Ensayo a la llama. Los compuestos de sodio comunican a la llama Bunsen coloración amarilla, aun cuando la cantidad sea muy pequeña. Bunsen y Kirchoff establecieron que una cantidad tan pequeña  $8 \times 10^{-6}$  de miligramo de sodio, da éste ensayo a la llama. Para distinguir entre una insignificancia y una cantidad ya apreciable, se ha de considerar tanto la intensidad como la duración de la coloración.

El litio existe muy repartido, aunque en pequeñas cantidades, en diversas clases de rocas, arcillas y en muchas aguas minera. Puede investigarse presencia mediante el espectroscopio.

El espectro del litio posee un rayo rojo intenso.

Cálculos:

Modos de expresar la concentración de una solución. Las soluciones pueden ser diluidas o concentradas. Cuando una solución contiene una cantidad relativamente pequeña del cuerpo disuelto, es diluida, y cuando la cantidad es grande se dice que es concentrado. Estos términos no son exactos, pero sirven para indicar a la ligera la concentración de una solución. La cantidad precisa de cuerpo disuelto contenido en una cantidad dada de la solución se denomina su concentración. Esta se puede designar en unidades físicas, o sea, en tantos por ciento de la solución o se puede expresar en función de unidades químicas molares y normales.

1. Soluciones al tanto por ciento. Una solución al tanto por ciento es aquella en que la relación del peso de cuerpo disuelto al de solución se expresa en partes por 100. Así, la solución al 5 por 100 de NaCl contiene 5 g. de sal disueltos en 100 g. de solución, o sea en 95 g. o aproximadamente en 95 c. c. de agua. Una solución de este tipo tiene la desventaja de que cuando se desea un peso determinado del cuerpo disuelto, es necesario pesar una cantidad determinada de la solución. Así, si se necesita 1 g. de NaCl, han de pesarse 20 g. de la solución.

Sin embargo, si se conoce la densidad de la solución, se puede medir el volumen que contiene 1 g. del cuerpo disuelto. En la práctica usa solución al 5 por 100 se prepara por disolución de 5 g. del cuerpo disuelto en agua suficiente para hacer 100 c. e. de solución. Esta solución tiene la ventaja de que permite calcular fácilmente el volumen requerido para dar un peso deseado de cuerpo disuelto, pero no es una solución estrictamente centesimal. Sin embargo, el error que se comete al considerarla como tal no es muy grande, en cuanto su concentración sea inferior al 10 por 100.

2. Soluciones molares. Solución molar la que contiene un mol de la substancia en un litro de solución. Un mol de substancia es su peso molecular expresado en gramos. Así, una solución molar de NaCl contiene  $23 + 35,5 = 58,5$  g. de NaCl en 1.000 c. de solución.

## Aniones

### ÁCIDOS O ANIONES:

Frecuentemente se hace referencia a los aniones o iones negativos como si se tratase de los ácidos. Su clasificación está basada en la acción sobre ellos de dos reactivos, a saber: (1)  $\text{BaCl}_2$  o una mezcla de  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$ , y (2)  $\text{AgNO}_3$  en solución nítrica. Así se distinguen tres grupos.

El grupo I o grupo del Sulfato incluye los ácidos o aniones que se pueden precipitar por  $\text{BaCl}_2$  o una mezcla de  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$  en solución neutra o amoniacal. Estos son: ion sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ ; ion carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ ; ion sulfito,  $\text{SO}_3^{2-}$ ; ion tiosulfato,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; ion silicato,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ; ion cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; ion fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ ; ion arsenito,  $\text{AsO}_2^-$ ; ion arseniato,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ; ion borato,  $\text{BO}_2^-$ ; ion fluoruro,  $\text{F}^-$ ; ion oxalato,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; y ion tartrato,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ .

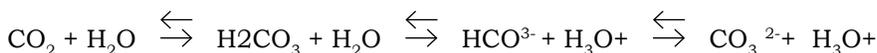
El grupo II o grupo del Cloruro incluye los ácidos o aniones que pueden precipitar por  $\text{AgNO}_3$  en solución nítrica. Estos son: ion cloruro,  $\text{Cl}^-$ ; ion bromuro,  $\text{Br}^-$ ; ion yoduro,  $\text{I}^-$ ; ion sulfuro,  $\text{S}^{2-}$ ; ion cianuro,  $\text{CN}^-$ ; ion tiocianato,  $\text{CNS}^-$ ; ion ferrocianuro,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  y ion ferricianuro,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

El grupo III o grupo de Nitrato incluyen los ácidos o aniones que no precipitan por  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{AgNO}_3$ . Estos son: ion nitrato,  $\text{NO}_3^-$ ; ion nitrito,  $\text{NO}_2^-$ ; ion clorato,  $\text{ClO}_3^-$ , y ion acetato,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ .

## Ácidos del grupo I. Grupo del sulfato

### CARBONATOS:

El ácido carbónico es un ácido dibásico débil. Existe solamente en solución y se obtiene al pasar dióxido de carbono a través de agua. A 25° y a la presión de una atmósfera, 100 gramos de agua disuelven 0,145 g. de CO<sub>2</sub>. La solución resultante es, por consiguiente, 0,084 M. Los equilibrios que existen en la solución se pueden formular de la manera siguiente:



Las constantes de la ionización primaria y secundaria son

$$K_1 = 3,5 \times 10^{-7}, K_2 = 3,7 \times 10^{-11}$$

Por la debilidad del ácido carbónico, los carbonatos normales de los metales alcalinos, disueltos en agua, sufren hidrólisis, con formación de soluciones alcalinas



En la reacción anterior, el ion bicarbonato, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se forma por la unión de H<sup>+</sup> del agua con el CO<sub>3</sub><sup>=</sup> de la sal. El porcentaje de esta combinación se determina por la constante de la ionización secundaria del ácido carbónico (K<sub>2</sub>) 1), la que también regula la reacción inversa, a saber, la ionización del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y en CO<sub>3</sub><sup>=</sup>; puesto que en toda reacción reversible el punto de equilibrio alcanzado es el mismo, independiente de la dirección por la que se llega a él. Por ser H<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> un ácido débil, el ion bicarbonato formando e (1) es una base fuerte y puede tomar H<sup>+</sup> del agua, según la reacción siguiente:



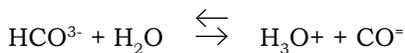
En la reacción anterior, la formación de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se regula por la constante de la ionización primaria (K<sub>1</sub>) del ácido carbónico. Puesto que K<sub>1</sub> es muchísimo mayor que K<sub>2</sub>, la reacción (2) se verifica en un grado

relativamente despreciable. Además, la reacción (2) esta dificultada en alguna extensión por la presencia de los OH—formados en la reacción (1). Así, pues, al calcular el tanto por ciento de hidrólisis en los carbonatos alcalinos normales se obtienen resultados suficientemente seguros, si se considera que la reacción tiene lugar solamente según (1).

La solución acuosa de un bicarbonato alcalino es también alcalina, debido a la hidrólisis que tiene lugar según la reacción (2). 1) Como se ha explicado en Hidrólisis (véase pág. 181), esta reacción esta también influenciada por el producto iónico del agua.  $\text{CH}_3\text{O} + \text{XCOH} = 10^{-14}$

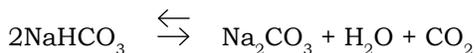
Puesto que esta última reacción se verifica en un grado menor que la (1), es lógico que la solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sea más alcalina que la solución correspondiente de  $\text{NaHCO}_3$ . Los experimentos confirman esta deducción; para soluciones 0,1 M., el carbonato normal se hidroliza en el 4 por 100 en tanto que el bicarbonato se hidroliza sólo en el 0,06 por 100.

El ion bicarbonato, además de reaccionar como una base y tomar  $\text{H}^+$  del agua para formar  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y OH—según la reacción (2), puede actuar como un ácido e ionizar, y dar  $\text{H}^+$  a la base agua, de la manera siguiente:



Esta reacción tiende a hacer la solución acida, pero como la solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  es alcalina, la deducción natural es que la reacción (2) tiene lugar en un grado mayor que lo hace la (3).

Los carbonatos alcalinos normales calentados fuertemente funden sin descomposición apreciable. Por calcinación, el carbonato amónico se volatiliza mientras los bicarbonatos alcalinos se transforman en los carbonatos normales, con desprendimiento de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



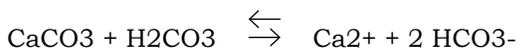
El carbonato bórico requiere la temperatura del rojo blanco para descomponerse. Todos los otros carbonatos calentados fuertemente se descomponen fácilmente en los óxidos metálicos y  $\text{CO}_2$ . Si el óxido es inestable a la temperatura de calcinación, se descompone en el metal y oxígeno.

Todos los carbonatos metálicos son blancos, a no ser que el metal combinado produzca un ion coloreado. A excepción de los carbonatos de los metales alcalinos y amonio, todas las sales normales son insolubles en agua. Los bicarbonatos de los metales alcalinos son menos solubles en agua que las sales normales.

Si se hace pasar dióxido de carbono a través de una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se forma un precipitado de  $\text{CaCO}_3$ .



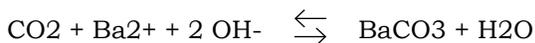
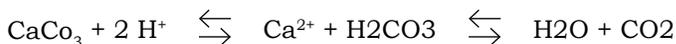
Si la suspensión continua sometida a la acción del  $\text{CO}_2$ , el precipitado se disuelve, debido a la formación de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .



Al hervir la solución, la reacción se invierte, se precipita  $\text{CaCO}_3$  y se desprende  $\text{CO}_2$ . Reacciones análogas tienen lugar con los carbonatos de Ba, Sr y Mg.

### Reacciones de los Carbonatos:

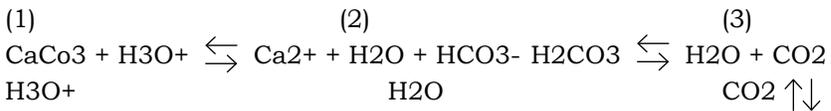
1. Los ácidos minerales diluidos descomponen los carbonatos con efervescencia, debido al desprendimiento de  $\text{CO}_2$ ; este último se puede reconocer por la propiedad que tiene de enturbiar una solución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :



Desde el punto de vista analítico, esta es la reacción principal de los carbonatos. Ciertos carbonatos naturales, como la siderita, dolomía y giobertita, no producen efervescencia al ser tratados por un ácido, a menos que estén finalmente pulverizados. La reacción se favorece al calentar el ácido. La acción del ácido

depende finalmente de la formación del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sin disociar y de la reducción de la ionización de éste por el exceso de ácido. Todo ácido cuya constante de ionización sea mayor que la del ácido carbónico, motivará la formación de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Así, pues, el ácido cianhídrico, el sulfuro de hidrógeno y el ácido bórico no descomponen los carbonatos.

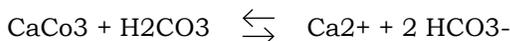
Los equilibrios que lleva consigo esta reacción se pueden formular en detalle de la manera siguiente:



Para disolver el CaCO<sub>3</sub>, la Cco<sub>3</sub>= de la solución se ha de mantener continuamente tan baja, que nunca se alcance la constante del producto de solubilidad del CaCO<sub>3</sub>. Esto se cumple por la gran concentración de los H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> suministrados por el ácido relativamente más fuerte. Como se demuestra arriba, la acción tiene lugar en tres etapas sucesivas: (1) Formación del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Puesto que el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se ioniza muy poco (K<sub>2</sub>=7x10<sup>-11</sup>), la concentración de CO<sub>3</sub><sup>-</sup> que puede existir en equilibrio con H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> es muy pequeña. En el caso presente, la CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup> es muy grande (porque HCl es un ácido fuerte) y como consecuencia la C co<sub>3</sub> remanente en equilibrio con H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> es muy pequeña y muchísimo más pequeña que la suministrada por la solución acuosa saturada de CaCO<sub>3</sub>; por tanto, se forma algo de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sin ionizar. (2) Ahora bien, el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> no puede existir en una concentración grande en contacto con H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, a causa de que el H<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> es un ácido débil su constante de ionización es un número muy pequeño (K<sub>1</sub>=5,7 x 10<sup>-7</sup>). En presencia de una concentración grande de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, tal como la suministrada por HCl, la Chco<sub>1</sub><sup>-</sup> se reduce considerablemente, así que casi todo el que se forma en la fase 1 se combina con el H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> para formar el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no ionizado y H<sub>2</sub>O. (3) El H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es un ácido muy inestable y a la temperatura ordinaria sólo puede existir en concentraciones muy pequeñas. Por tanto, las cantidades excesivas de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formadas en la fase 2 inmediatamente se descomponen en H<sub>2</sub>O y CO<sub>3</sub>. Este último satura rápidamente la solución, después de lo cual el exceso se desprende en forma de gas. Cuanto más elevada sea la temperatura del

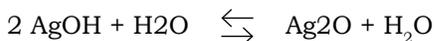
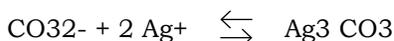
ácido, más pequeña será la cantidad de CO<sub>2</sub> requerida para saturar la solución. Por esta razón, las reacciones sucesivas anteriores se favorecen al calentar el ácido.

2. El cloruro bórico o cálcico con soluciones de carbonatos normales dan precipitado blanco de BaCO<sub>3</sub> o CaCO<sub>3</sub>. El precipitado es soluble en ácido carbónico.



Por ebullición de la solución la reacción se verifica en sentido contrario con precipitación de CaCO<sub>3</sub> y desprendimiento de CO<sub>3</sub>.

3. El nitrato de plata precipita carbonato de plata, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, blanco. Si se hierve el precipitado se vuelve pardo, debido a la formación de algo de Ag<sub>2</sub>O por la hidrólisis parcial que tiene lugar.



#### Reacciones de los bicarbonatos

1. Los bicarbonatos alcalinos sólidos calentados en tubo cerrado desprenden CO<sub>2</sub>.

2. Si se hierve una solución acuosa de un bicarbonato alcalino, se desprende lentamente CO<sub>2</sub>. Con las soluciones de los bicarbonatos de Mg, Ba, Sr y Ca se forma también el precipitado del carbonato normal.

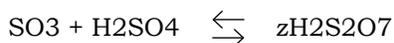
3. El sulfato magnésico no da inmediatamente precipitado (distinción de los carbonatos normales que precipitan una sal básica).

4. El cloruro mercúrico no precipita (distinción de los carbonatos normales, que dan precipitado rojizo de óxido básico).

#### SULFATOS:

El ácido sulfúrico puro 100 es un líquido oleaginoso, incoloro e inodoro, de densidad 1,85, punto de fusión = 10,5° y punto de ebullición = 270° a la presión de 755 mm. Por ebullición, su composición cambia, debido a la pérdida de SO<sub>3</sub>, y finalmente a 338° destila una mezcla de punto de ebullición constante, con 98,3 por 100 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El ácido

sulfúrico concentrado comercial contiene aproximadamente 93-96 por 100 en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y tiene una densidad que varía entre 1,33 y 1,84. Aproximadamente es 18 M. El trióxido, SO<sub>3</sub>, anhídrido del ácido sulfúrico, se disuelven fácilmente en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con. Para formar el ácido piro-sulfúrico o ácido sulfúrico fumante.



El ácido sulfúrico, como todos los ácidos dibásicos, se ioniza en dos fases.

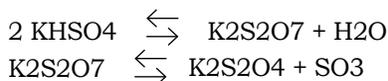


Aunque la ionización primaria es prácticamente completa hasta en las diluciones moderadas, la actividad del H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> no es tan grande como la del HCl.

Por consiguiente, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido es algo más débil que el HCl. Sin embargo, el ión bisulfato HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> es un ácido débil cuya constante de ionización a 25° es 1,1 x 10<sup>-2</sup>.

Todos los sulfatos normales son solubles en agua 1), a excepción de los del plomo, bario, estroncio y calcio. El sulfato de plata y mercurioso son poco solubles. Casi todos los sulfatos básicos son insolubles, pero se disuelven fácilmente en los ácidos clorhídricos o nítricos.

Los sulfatos ácidos de los metales alcalinos calentados fuertemente producen primero el piro-sulfato y después el sulfato normal, con desprendimiento de H<sub>2</sub>O y SO<sub>3</sub>.



Los sulfatos normales de los metales alcalinos y alcalinotérreos y también el PbSO<sub>4</sub> son bastante estables a todas las temperaturas inferiores a la del arco eléctrico. Todos los demás, calentados fuertemente, se descomponen, y los productos primarios son SO<sub>3</sub> y el óxido metálico. Si éste es inestable a la temperatura de calcinación, se descompone en el metal y oxígeno.

Reacciones de los sulfatos:

1. El cloruro bórico con soluciones de iones SO<sub>4</sub> da un precipitado blanco de BaSO<sub>4</sub>, insoluble en agua y en ácidos diluidos, aun a ebullición. Si

se parte de soluciones diluidas, se forma precipitado solamente después de algún tiempo. La solución en que se ha de ensayar el  $\text{SO}_4^{2-}$ , primeramente se ha de hacer ácida antes de añadir el reactivo, para impedir la precipitación de los ácidos, cuyas sales de bario son insolubles en solución alcalina, tales como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Debe haber un exceso de  $\text{HCl}$  para impedir la precipitación de grandes cantidades de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  como sales de bario. No deben emplearse ácidos concentrados, pues de lo contrario puede formarse un precipitado cristalino de  $\text{BaCl}_2$  o de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Sin embargo, éstos no pueden confundirse con el de  $\text{BaSO}_4$  porque se disuelven fácilmente si la mezcla se diluye con agua. Respecto a otras propiedades del  $\text{BaSO}_4$ , véase reacción en Bario.

2. El acetato de plomo da un precipitado blanco de  $\text{PbSO}_4$ , soluble en una solución concentrada y caliente de acetato o tartrato amónico.

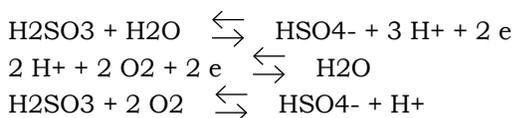
3. Sulfatos insolubles. Se puede investigar la presencia del  $\text{SO}_4^{2-}$  en los sulfatos insolubles en agua, por ebullición de la substancia con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,5 M y filtrando la mezcla. Puesto que por este tratamiento todos los sulfatos se transforman 1), el filtrado contendrá el ion sulfato junto con el exceso de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Para reconocer el primero se acidula la solución con  $\text{HCl}$ , se hierve para expulsar el  $\text{CO}_2$  y después trata con  $\text{BaCl}_2$ .

#### SULFITOS:

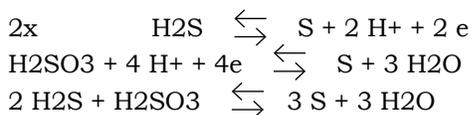
El ácido sulfuroso, análogamente al ácido carbónico, sólo existe en solución. Es un ácido dibásico débil. Sus constantes de ionización primaria y secundaria son  $K_1 = 1,7 \times 10^{-2}$  y  $K_2 = 5 \times 10^{-6}$ . El ácido se prepara haciendo pasar  $\text{SO}_2$  a través de agua. A 20°C, un volumen de agua disuelve 50 volúmenes de  $\text{SO}_2$  a la presión atmosférica. El ácido sulfuroso comercial tiene la densidad 1,08 y contiene 6-7 por 100 de  $\text{SO}_2$ . Es aproximadamente 1,8 N. Sin embargo, la solución es inestable, debido a la facilidad con que pierde  $\text{SO}_2$ , mucho por volatilización y en parte por oxidación a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por ebullición, puede eliminarse todo el  $\text{SO}_2$ . Como en el caso del agua amoniacal, una solución acuosa de  $\text{SO}_2$  contiene solamente una pequeña fracción de gas combinado químicamente en el agua y la mayor parte del gas permanece simplemente disuelta en el disolvente. Por esta razón, la solución huele fuertemente a  $\text{SO}_2$ . Los equilibrios existentes de la solución acuosa se pueden formular de la manera siguiente:



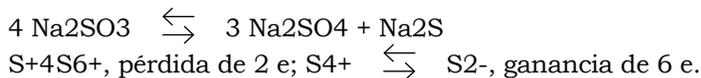
El ácido sulfuroso neutraliza por las bases, forma sulfitos, que son insolubles o casi insolubles en agua, a excepción de los metales alcalinos. También se forman bisulfitos o sulfitos ácidos, y entre ellos es típico el  $\text{NaHSO}_3$ . La mayor parte de los bisulfitos son solubles. El ácido sulfuroso y sus sales, así como las soluciones acuosas de estas, se oxidan fácilmente expuestas al aire y, por consiguiente, son reductores activos.



El ácido sulfuroso puede también actuar como oxidante. Esto se demuestra por su acción sobre el  $\text{H}_2\text{S}$ .



Los sulfitos alcalinos, calentados, experimentan reducción interna, con formación de sulfato y sulfuro.

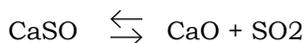


De donde  $3 \text{S}^{+6} = 1 \text{S}^{-2}$

Los bisulfitos de las mismas condiciones primeramente pierden  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y después se transforma como se ha indicado anteriormente.

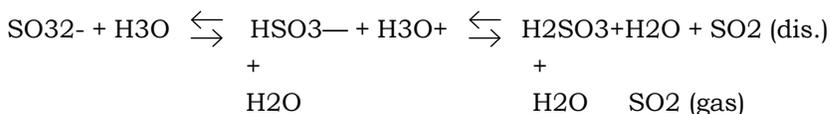


Todos los otros sulfitos calentados fuera del contacto del aire se descomponen en el óxido metálico y  $\text{SO}_2$ .



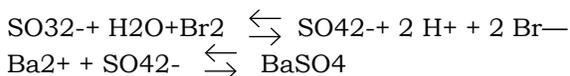
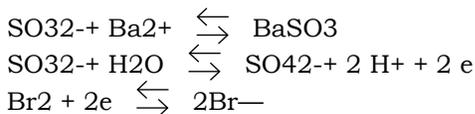
Reacciones de los sulfitos:

1. El ácido sulfúrico diluido (o HCl) añadido a un sulfito lo descompone con desprendimiento de SO<sub>2</sub>.



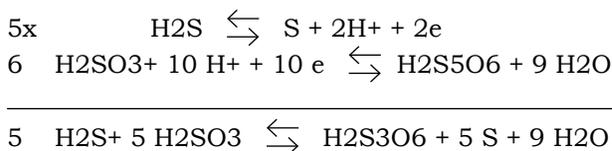
2. El cloruro bórico con soluciones neutras de iones sulfito produce precipitado blanco de sulfito bórico, fácilmente solubles en HCl o HNO<sub>3</sub>. Generalmente, queda un residuo de BaSO<sub>4</sub>, lo que indica que el sulfito contiene algo de sulfato.

Por la cantidad de este residuo se puede formar una idea de la pureza del sulfito. Se puede demostrar la presencia del SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en el filtrado, si se separa por filtración el BaSO<sub>4</sub> y se añade agua de bromo o un poco de ácido nítrico concentrado a la solución para oxidar el SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Al hervir la solución, se forma un precipitado de BaSO<sub>4</sub>.

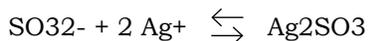


El ácido sulfuroso no precipita con BaCl<sub>2</sub>.

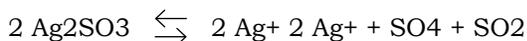
3. Sulfuro de hidrógeno. Si el ácido sulfuroso a una solución de un sulfito acidulada con HCl se trata con H<sub>2</sub>S, se forma un precipitado de azufre, debido a la oxidación de reactivo por el ácido sulfuroso. La reacción se ha dado en la discusión previa del ácido sulfuroso. También se forma al mismo tiempo algo de ácido pentatóxico H<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>.



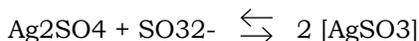
4. El nitrato de plata con soluciones neutras produce un precipitado cristalino, blanco, de sulfito de plata.



Al hervir la suspensión de  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  en parte se reduce la plata metálica gris y en parte se oxida a sulfato de plata.



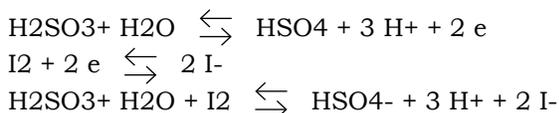
El sulfito de plata es soluble en ácido nítrico, amoniaco y exceso de sulfito alcalino.



Si se hierve la solución, el ion complejo se descompone con separación de plata.

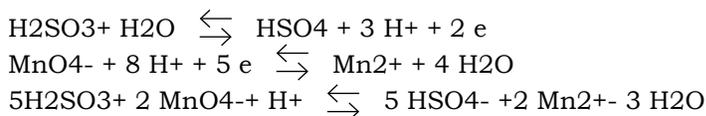


5. La solución de yodo se descolora por el ácido sulfuroso.

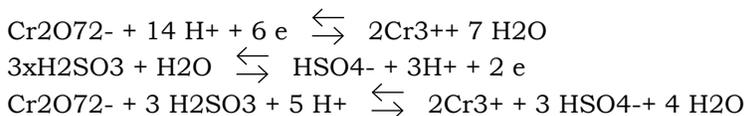


Una reacción semejante tiene lugar con cloro y bromo.

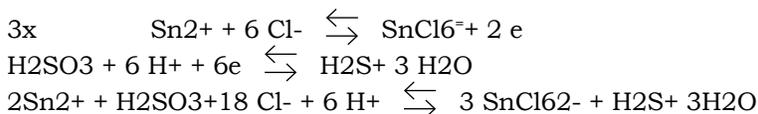
6. El permanganato potásico en solución sulfúrica diluida es también descolorado por el ácido sulfuroso; el producto de la oxidación es ácido ditiónico,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , o ácido sulfúrico, según sea la concentración y la temperatura de la solución.



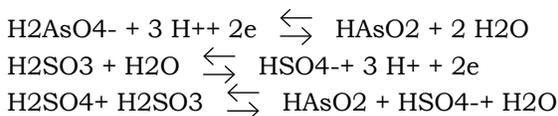
7. El dicromato potásico se reduce por el ácido sulfuroso, y la reducción va acompañada de un cambio de color del anaranjado-rojizo al verde.



8. Cloruro estannoso. Si el ácido sulfuroso o una solución clorhídrica de un sulfito se trata con cloruro estannoso y la mezcla se calienta, el ion sulfito se reduce a  $\text{H}_2\text{S}$  y el Sn se oxida a  $\text{SnCl}_6^-$ . Pasando algún tiempo, este último precipita al estado de  $\text{SnS}_2$ . Esta reacción es interesante por mostrar cómo puede actuar como oxidante el ion  $\text{SO}_3^-$ .



9. El ácido arsénico,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , o una solución clorhídrica de un arseniato calentado con ácido sulfuroso se reduce a ácido arsenioso. La reacción se lleva a cabo con preferencia en una vasija cerrada de presión calentada en baño maría<sup>1)</sup>. Las sales férricas son también reducidas a sales ferrosas por el ácido sulfuroso.



#### TÍO SULFATOS:

El ácido tío sulfúrico no es conocido a causa de su inestabilidad. Si se acidula una solución acuosa de una de sus sales, después de un corto tiempo<sup>2)</sup> se forma un precipitado de azufre junto con algo de ácido sulfuroso. Los tío sulfatos son todos insolubles o escasamente solubles en agua, a excepción de los del grupo alcalino. Muchas de las sales insolubles se disuelven en exceso de tío sulfato alcalino, con formación de iones complejos. El compuesto más importante es la sal de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ , que es incolora y cristalina y soluble en agua: 66g. en 100 g. de la solución a 15°C.

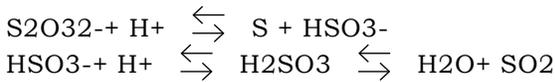
1) Por peligro que lleva consigo este experimento no debe realizarse sin la inspección personal del instructor.

2) El azufre que primeramente se forma se encuentra en estado coloidal por lo que se retrasa su aparición.

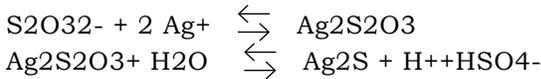
Se emplea como anticloro en el blanqueo o descoloración y como disolvente de los haluros de plata sin transformar en fotografía.

Reacciones de los tío sulfatos:

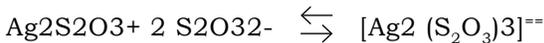
1. El ácido clorhídrico o sulfúrico diluidos descomponen todos los tío sulfatos, con separación de azufre y desprendimiento de SO<sub>2</sub> (distinción de los sulfitos que no producen precipitado de S).



2. El nitrato de plata precipita tiosulfato de plata blanco, el cual rápidamente cambia de color, volviéndose primero amarillo, después pardo y finalmente negro, por formarse sulfuro de plata.

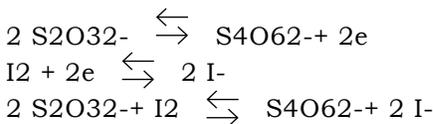


El tiosulfato de plata se disuelve fácilmente en exceso de tiosulfato sódico, y se forma un ion complejo.



3. El cloruro bórico con soluciones concentradas precipita BaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> blanco, poco soluble en agua fría (1g. en 500 c.c. aproximadamente, a 18°) pero medianamente soluble en agua caliente.

4. La solución de yodo es reducida, y por tanto descolorada por la solución de tiosulfato este último se oxida a tetrationato.



5. Acción de AgI. Una solución de tiosulfato disuelve los haluros de plata y forma un ion complejo (véase pág. 147). Este hecho se utiliza para mostrar la presencia del ion  $S_2O_3^{2-}$  en ausencia del ion  $CN^-$ . Al efecto se procede como sigue: Se preparan unos 2 mg. de AgI y se lavan varias veces con agua para eliminar el exceso de  $Ag^+$ , que reaccionaría con el  $CO_3^{2-}$  de la solución preparada. Se pasa el AgI a un tubo de ensayo mediante 4 c.c. de agua, se agita enérgicamente la mezcla y la suspensión formada se divide en dos partes. A una porción se añaden 2 c.c. de agua y a la otra 2 c.c. de la solución preparada y se comparan ambas. Si existe el ion  $S_2O_3^{2-}$  o  $CN^-$  el precipitado se disolverá.

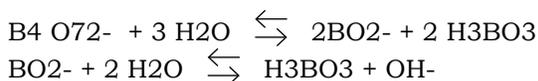
BORATOS:

El boro forma tres ácidos, a saber: el ácido ortobórico ( $H_3BO_3$ ), el ácido metabórico ( $H_2BO_3^-$ ) y el ácido tetrabórico o pirobórico ( $H_2B_4O_7$ ); los dos últimos derivan del primeropor calentamiento cuidadoso. El ácido ortobórico es un sólido cristalino blanco; se disuelve en agua: 4g en 100 c.c. de agua a 15o; si bien es mucho más soluble en agua caliente. La solución acuosa actúa como un ácido monobásico débil. La constante de ionización calculada para la reacción



El ácido bórico posee la propiedad de volatilizarse con el vapor de agua. Su anhídrido,  $B_2O_3$ , es una substancia de aspecto vítreo muy estable.

Todas las sales derivan de los ácidos meta y piro, y no se conocen con certidumbre las del ácido orto. A causa de la debilidad del ácido bórico, los boratos alcalinos producen soluciones acuosas que tienen reacción alcalina. La hidrólisis del bórax se puede representar por las reacciones siguientes:

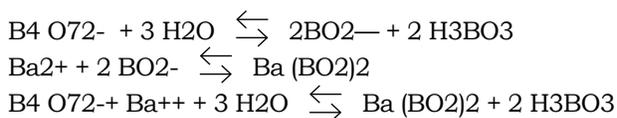


La solución se comporta por sí misma como si contuviese ácido bórico libre,  $BO_2^-$ , y  $OH^-$ . Cuanto más diluída es la solución, mayor será la hidrólisis del ion metaborato y mayor será la relación de  $OH^-$  a  $BO_2^-$ . Esto explica satisfactoriamente por qué una solución concentrada de

bórax produce con nitrato de plata un precipitado blanco de  $\text{AgBO}_2$ , mientras una solución diluída da con el mismo reactivo un precipitado pardo de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Los boratos de los metales alcalinos son solubles en agua; los demás boratos son insolubles o escasamente solubles en agua, pero se disuelven fácilmente en ácidos minerales y en soluciones de sales amónicas.

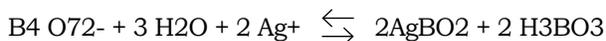
Reacciones de los boratos

1. El cloruro bórico con soluciones que no sean demasiado diluidas da un precipitado blanco de metaborato bórico,  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

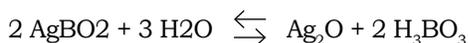


El precipitado es soluble en exceso de reactivo, en ácidos diluidos y en soluciones de sales amónicas.

2. El nitrato de plata con soluciones de bórax concentradas en frío produce un precipitado blanco de metaborato de plata.



Si se calienta la mezcla de reacción, el precipitado se vuelve pardo, debido a su transformación de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .



El metaborato de plata es soluble en amoníaco y en ácido nítrico. Una solución muy diluida de bórax da en seguida un precipitado pardo de  $\text{Ag}_2\text{O}$  a consecuencia de la hidrólisis del metaborato en ácido bórico y en iones  $\text{OH}^-$ .

3. El cloruro cálcico da reacciones absolutamente semejantes a las producidas por el  $\text{BaCl}_2$ .

4. Cúrcuma. Si una tira de papel de cúrcuma se sumerge en una solución de borato, que ha sido acidulada  $\text{HCl}$ , y el papel se deseca a  $100^\circ$ , éste toma un color pardorrojizo característico. Se puede desecar convenientemente el papel sobre un vidrio de reloj calentado en baño maría o de vapor. Si el papel se trata con una gota de solución de hidróxido sódico, el color rojizo vira al negro verdoso.

En vez del papel de cúrcuma se puede emplear una solución saturada de cúrcuma en polvo en alcohol de 95 por 100. El ensayo se realiza de la manera siguiente 1): Se tratan en un tubo de ensayo 3 c.c. de la <<solución preparada>> con 8 c.c. de HCl concentrado y 8 c.c. de alcohol etílico desnaturalizado y la mezcla se deja en reposo. Se deja sedimentar el NaCl que se separa, se decanta la solución clara en otro tubo de ensayo y se trata con 4 gotas de la solución alcohólica saturada de cúrcuma. Si hay diez minutos, aparece una coloración naranja o roja. Este resultado debe compararse con otro ensayo hecho en las mismas condiciones, con 3 c. c. de agua en vez de la solución preparada.

Los oxidantes, tales como cromatos, ferricianuros, nitritos y cloratos, enmarcaran el ensayo, debido a su acción descolorante sobre la cúrcuma. Por otra parte, el ensayo no se puede aplicar a soluciones muy coloreadas. Para investigar los boratos en cualquier estado, se puede emplear el ensayo a la llama, o también se puede separar el borato de todas las substancias que perjudican por destilación al estado de éster metílico.

Procedimiento 1) Se acidula 3 c. c. de la solución preparada con HCl diluido y se añade 1 c. c. en exceso. Si se desprende cualquier gas oxidante, tal como  $\text{Cl}_2$  o  $\text{NO}_2$  (véase ensayo 1, en <<Ensayo de ácidos volátiles>>), se añade ligero exceso de ácido sulfuroso. Se pone la mezcla en un matraz pequeño de destilación (si no se dispone en el momento de éste, se puede hacer uso del aparato empleado en el ensayo del carbonato si se substituye el tubo de ensayo por un matraz Erlenmeyer pequeño). Se añaden 5 c. c. de alcohol metílico, se destila suavemente y el líquido destilado se recoge en un poco de solución diluida de NaOH, hasta que en el matraz queden solamente unas gotas del líquido. Se deja enfriar y se añaden y se añaden 5 c.c. más de alcohol metílico. Se destila otra vez hasta que queden unas gotas. Se evaporan el líquido destilado, el cual debe ser alcalino, hasta 8 c.c. y en él se realiza el ensayo con cúrcuma. Por este procedimiento se puede reconocer 1 mg. de  $\text{BO}_2$ —.

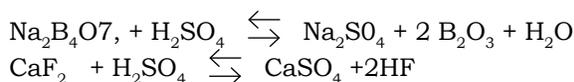
5. Ensayos a la llama. – El ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y algunos de sus compuestos volátiles, tales como el fluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ) y los ésteres, borato de estilo ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ) $_3\text{BO}_3$  y borato de metilo ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{BO}_3$ ,

introducidos en la llama Bunsen le comunican un color verde característico. El ácido sulfúrico concentrado descompone los boratos con separación de ácido bórico. Un ensayo que depende de esta y de las reacciones anteriores se puede llevar a cabo de la manera siguiente:

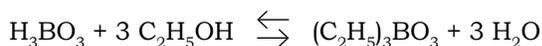
En un vidrio de reloj pequeño se mezcla un poco de substancia en polvo con unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y se introduce un poco de la mezcla en la llama Bunsen. Si hay borato, la llama se colorea de verde. Este ensayo es satisfactorio para la mayor parte de los boratos. Para ensayar el boro en los silicatos que no se descomponen por el ácido sulfúrico concentrado. Se mezcla un poco de  $\text{CaF}_2$  con el mineral antes de añadir el ácido.

Si el mineral contiene boro, en estas condiciones se forma fluoruro de boro,  $\text{BF}_3$ , que colorea la llama de verde.

El fluoruro de boro es tan volátil, que si un poco de la pasta colocada en el extremo de una varilla se aproxima al borde de la llama sin tocarla, el color verde aparece gradualmente. Si se realiza el ensayo de esta manera, se pueden salvar las dificultades que presentan los compuestos de Ba y  $\text{Cu}$ , ya que éstos no forman compuestos volátiles en estas condiciones.

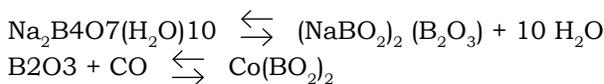


6. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y el alcohol añadidos a un borato contenido en una cápsula pequeña producen, cuando se agita la mezcla y se enciende, una llama que tiene color verde en los bordes, debido a la formación de borato de etilo. Las sales de cobre y los cloruros dificultan este ensayo; los últimos forman cloruro de etilo, que colorea la llama de verde azulado.



En este ensayo el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado cumple la doble función de dejar el ácido bórico en libertad y absorber el agua formada en la reacción reversible anterior, y hace que ésta se desplace hacia la derecha.

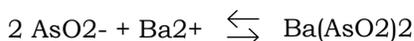
7. Acción del calor.-Si se calientan los boratos alcalinos hidratados, se hinchan, por desprendimiento del agua, y finalmente funden, formándose un vidrio incoloro. Calentado, este último se combina fácilmente con los óxidos metálicos, y forma metaboratos (perlas de bórax), los cuales poseen colores característicos. Así, el metaborato de cobalto es azul.



#### ARSENITOS:

Los arsenitos han sido ya considerados en parte al tratar del metal arsénico (véase pág. 171). Con pocas excepciones, los arsenitos derivan del ácido meta  $\text{HAsO}_2$ . El arsenito sódico comercial,  $\text{NaAsO}_2$ , es un producto impuro y contiene cantidades variables de arseniato sódico y otras impurezas; generalmente se prepara en forma de polvo blanco grisáceo. Los arsenitos alcalinos son solubles en agua; los demás se disuelven fácilmente en ácidos diluidos. Todos los arsenitos hervidos con una solución concentrada de carbonato sódico se transforman. Calentados en tubo cerrado, la mayor parte de los arsenitos sufren oxidación-reducción interna, con formación de arseniato y arsénico metálico. Este último se sublima y se condensa en forma de depósito negro sobre las partes superiores y más frías del tubo. Además de las reacciones dadas anteriormente (véase pág. 173), tienen importancia analítica las siguientes:

1. El cloruro bórico con una solución de un arsenito, que no sea demasiado diluida, da un precipitado blanco de arsenito bórico, fácilmente soluble en ácidos diluidos.



2. El sulfato de cobre con las soluciones de arsenitos, da un precipitado verdeamarillento de arsenito de cobre.  $\text{CuHAsO}_3$  (verde Scheele).

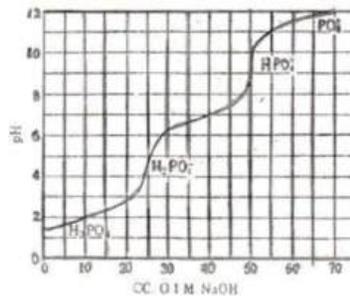


El OH<sup>-</sup> se forma en la hidrólisis del arsenito. Con soluciones de ácido arsenioso no se forma precipitado, a menos que se añada un poco de álcali cáustico. El precipitado es soluble en exceso de hidróxido sódico, con formación de una solución de color azul oscuro. Si se hierve esta solución, se precipita Cu<sub>2</sub>O, rojo. El arsenito de cobre es también soluble en amoníaco y ácido nítrico.

#### ARSENIATOS:

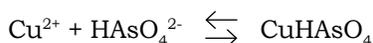
Los arseniatos han sido ya tratados en parte. Son isomorfos con las sales correspondientes del ácido fosfórico. El ácido arsénico es un ácido tribásico, que se parece en muchos aspectos al ácido fosfórico. En estado de gran dilución la solución acuosa contiene principalmente los iones H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Se ioniza algo menos que el ácido fosfórico. En sus relaciones de solubilidad los ortoarseniatos se parecen muchísimo a los fosfatos. Así, los arseniatos alcalinos son solubles en agua, mientras los de otros metales son poco solubles o insolubles; éstos se disuelven fácilmente en ácidos minerales. La sal magnésica amónica, NH<sub>4</sub>MgAsO<sub>4</sub> tanto por la manera de formarse como por sus propiedades, se asemeja mucho al compuesto correspondiente del ácido fosfórico. Todos los arseniatos hervidos con solución concentrada de carbonato sódico se transforman.

Además de las reacciones dadas tienen interés analítico las siguientes;



1. El cloruro bórico con soluciones de arseniatos, que no sean demasiado diluidas, da un precipitado blanco de Ba (AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, soluble en ácidos diluidos.

2. El sulfato de cobre, con soluciones de ácido arsénico no precipita. Sin embargo, si se añade un poco de hidróxido sódico, se forma un precipitado verdeazulado de arseniato Cúprico, CuHAsO<sub>4</sub>.



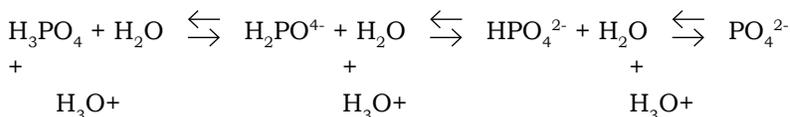
Por adición de un exceso de NaOH, el precipitado toma color azul pálido, pero no se disuelve (distinción del arsenito correspondiente). El precipitado se disuelve en ácidos minerales y en amoníaco.

#### FOSFATOS:

Se conocen tres ácidos fosfóricos, a saber: ácido ortofosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; ácido metafosfórico,  $\text{HPO}_3$ , y ácido pirofosfórico,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . El más importante de estos ácidos es el orto. Los otros se convierten en éste por ebullición con agua, por ejemplo:



El ácido ortofosfórico se obtiene al tratar el  $\text{P}_2\text{O}_5$  con exceso de agua. Al principio se forma el ácido meta (el menos estable), pero éste gradualmente se transforma en el ácido ortofosfórico más estable. El ácido puro y su hidrato,  $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  son sólidos delicuescentes. El ácido fosfórico comercial es un líquido siruposo incoloro, de densidad 1,70-1,75 y contiene 85-87 por ciento del ácido anhidro. Análogamente a todos los ácidos polibásicos, el ácido fosfórico se ioniza en etapas de la manera siguiente:



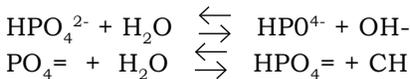
Las constantes de ionización en cada una de ellas son respectivamente:

$$K_1=1,1 \times 10^{-2}, K_2=2 \times 10^{-7} \text{ y } K_3=3,6 \times 10^{-12}$$

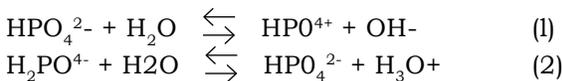
La solución acuosa tiene un sabor ácido agradable y contiene principalmente los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , puesto que las ionizaciones secundaria y terciaria tienen lugar en grado muy pequeño. El ácido fosfórico forma tres series de sales, en las cuales se reemplazan por metales uno, dos o tres hidrógenos; por ejemplo,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Estas sales se denominan respectivamente

ortofosfatos primarios, secundarios y terciarios. La solución acuosa de la sal primaria es ligeramente ácida, la de la sal secundaria es ligeramente alcalina, mientras que la solución de la sal terciaria es fuertemente alcalina. Estos resultados están indicados en la figura 22. La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en las soluciones molares de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , son, respectivamente, 0,1,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-8}$  y  $10^{-13}$ .

Generalmente sucede con todos los ácidos polibásicos que las sales formadas por neutralización de un hidrógeno se hidrolizan muchísimo menos que las que resultan de la neutralización de dos o tres hidrógenos. En el caso anterior se ha encontrado que en una solución 0,1 N, la sal primaria casi no se hidroliza, la secundaria lo hace en el 0,04 por 100, mientras que si se trata de la sal terciaria la hidrólisis es de 17 por ciento. De hecho, la sal terciaria sólo es estable en estado seco. La hidrólisis de las sales secundaria y terciaria está expresada en las reacciones siguientes:



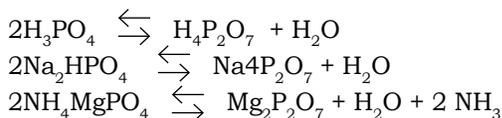
En el caso de la sal primaria tienen lugar las reacciones siguientes:



Además de experimentar la hidrólisis (1), el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , se ioniza también según (2). Puesto que la solución resultante es ácida, la reacción (2) ha de verificarse en una mayor amplitud que la reacción (1).

El ácido metafosfórico comercial o «ácido fosfórico glacial» generalmente se presenta en el comercio en forma de bastoncitos transparentes. Su solución acuosa o una solución acética de un meta fosfato alcalino coagula la albúmina (distinción de los ácidos orto- y pirofosfórico).

El ácido pirofosfórico y sus sales se preparan por la acción del calor sobre el ácido orto o las sales monohidrogenadas o monoamónicas.

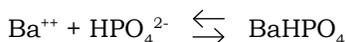


Los orto-, piro- y metafosfatos de los metales alcalinos son solubles en agua, como lo son también los fosfatos primarios de los metales alcalinotérreos, tal como el  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_3$ .

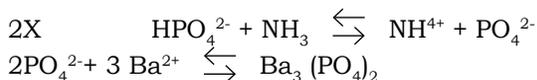
Todos los otros fosfatos, a excepción del  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ , son solubles en HCl o  $\text{HNO}_3$ . Los fosfatos de Al, Cr y Fe (ico) son escasamente solubles en ácido acético (distinción de los de Ba, Sr, Ca y Mg).

REACCIONES DE LOS ORTOFOSFATOS:

1. 1 cloruro bórico con soluciones neutras precipita fosfato bórico blanco,  $\text{BaHPO}_4$ , soluble en los ácidos acético, clorhídrico y nítrico.

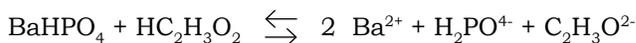


De soluciones alcalinas con amoníaco se precipita el fosfato terciario.



El precipitado se disuelve en ácido acético (distinción de los fosfatos de Al, Cr y Fe [ico]). A partir de la solución ácida se puede reprecipitar el fosfato por adición de  $\text{NH}_3$  hasta reacción alcalina.

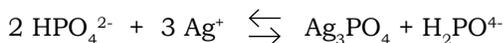
La solubilidad del  $\text{BaHPO}_4$ , en ácido acético se puede formular por la reacción siguiente :



El  $\text{H}_2\text{PO}_4^+$  se ioniza en agua pura aproximadamente el 0,1 por 100 y esta ionización se reduce mucho por la presencia de exceso de ácido acético (efecto del ion común). La solubilidad del  $\text{BaHPO}_4$ , en agua es tal que produce una concentración de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , mucho mayor que la requerida para satisfacer la constante de ionización del  $\text{H}_2\text{PO}_4^+$  en presencia de ácido acético ; por tanto, el  $\text{H}_3\text{O}^+$  y el  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  se unen

para formar el  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  no ionizado y, por consiguiente, se disuelve el  $\text{BaHPO}_4$ . Por razón semejante se disuelve el  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , en ácido acético, ya que produce una concentración de  $\text{PO}_4^{2-}$  que sobrepasa la necesaria para satisfacer la constante de ionización del  $\text{HPO}_4^{2-}$ , en presencia de exceso de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (del ácido acético). Por el contrario, el  $\text{AlPO}_4$  es mucho menos soluble en agua que el  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , porque su solución acuosa saturada suministra una concentración de  $\text{PO}_4^{2-}$  demasiado pequeña para exceder la constante de ionización del  $\text{HPO}_4^{2-}$  en presencia de ácido acético, y por esta razón no se disuelve en este ácido. Con un ácido más fuerte, como el  $\text{HCl}$ , el caso es diferente, pues éste produce una concentración muy grande de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y reduce correspondientemente la concentración de  $\text{PO}_4^{2-}$  necesaria para satisfacer las constantes de equilibrio del  $\text{HPO}_4^{2-}$  o del  $\text{HPO}_4^-$ . Esta concentración de  $\text{PO}_4^{2-}$  es muchísimo más pequeña que la proporcionada por una solución saturada de  $\text{AlPO}_4$ , por lo que el  $\text{PO}_4^{2-}$  se une con  $\text{H}_3\text{O}^+$  para formar  $\text{HPO}_4^{2-}$  y, como consecuencia, el  $\text{AlPO}_4$  se disuelve.

2. El nitrato de plata con soluciones neutras produce un precipitado amarillo de fosfato de plata.



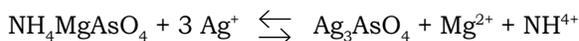
El precipitado es soluble en ácido nítrico y amoníaco. De soluciones de carbonato sódico con fosfatos, se puede precipitar también el  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  junto con algo de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

2. La mixtura magnesiana (una solución de  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y ligero exceso de  $\text{NH}_3$ ), con soluciones de los ortofosfatos produce un precipitado cristalino, blanco, de fosfato amónico magnésico,  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ .

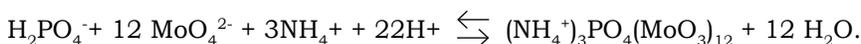


El precipitado es soluble en ácidos, incluso el acético; de la solución acética el amoníaco reprecipita el fosfato doble (método de purificación y separación del  $\text{AlPO}_4$ , el cual no se disuelve en ácido acético). Calcinado se transforma en pirofosfato magnésico,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Para más detalles sobre el precipitado véase reacción 4, en Magnesio.

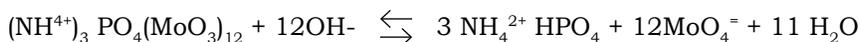
Los arseniatos producen un precipitado análogo, pero el último se puede identificar fácilmente transformándolo en arseniato de plata,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , pardorrojizo. Esto se lleva a cabo si se trata el precipitado con solución de nitrato de plata que contenga un poco de ácido acético.



4. Reactivo molibdato amónico. Si una solución de un ortofosfato se trata con exceso del reactivo molibdato amónico y se calienta la mezcla, se forma un precipitado amarillo de fosfomolibdato amónico. La composición del precipitado varía con las condiciones, si bien generalmente se le asigna la fórmula  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}$ .



La precipitación se acelera con exceso de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Para que la precipitación sea completa es preciso añadir gran exceso del reactivo, ya que el precipitado es soluble en exceso de ácido fosfórico o en fosfatos ácidos alcalinos. El precipitado es también soluble en los hidróxidos alcalinos y en amoníaco.



En este ensayo estorban grandes cantidades de  $\text{HCl}$ . Este se puede eliminar con un exceso de ácido nítrico concentrado y por evaporación de la solución a pequeño volumen, después de lo cual se puede ensayar con el reactivo la solución diluida. Las sales de níquel muy concentradas estorban porque precipitan con el reactivo. Los reductores, tales como el ácido tartárico, los sulfito y sulfuros, tienen una acción perturbadora sobre la reacción y deben destruirse antes de hacer el ensayo. Los ferrocianuros dificultan también este ensayo.

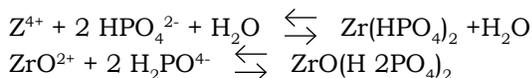
El ácido arsénico produce con este reactivo un compuesto semejante, si bien el precipitado se forma más lentamente y se requiere una temperatura más elevada para su precipitación completa. Sin embargo, estas pequeñas diferencias no se pueden utilizar para su identificación o separación.

Esta reacción proporciona un medio para separar cuantitativamente el ácido fosfórico de los metales que pueden estar combinados con él.

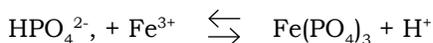
5. El acetato de plomo precipita fosfato de plomo, prácticamente insoluble en ácido acético, pero soluble en ácido nítrico.



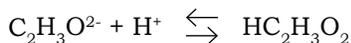
6. El cloruro de circonilo añadido a una solución de un fosfato que contenga HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en concentración que no exceda de 0,3 N, da un precipitado blanco, gelatinoso, de Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Esta reacción ofrece un medio sencillo y eficaz de eliminación de fosfatos en el líquido filtrado del grupo 22).



7. El cloruro férrico, con soluciones de fosfatos no demasiado fuertemente ácidas, da un precipitado de color amarillo claro, de FePO<sub>4</sub>.



La precipitación no es completa debido a la acción disolvente del H<sup>+</sup>, que en parte hace que se verifique en sentido contrario. Si por la adición de acetato sódico se reduce mucho la concentración del H<sup>+</sup>, se puede hacer que la reacción se verifique en ese sentido hasta completarse.



Las dos reacciones se pueden combinar en una sola. Esta reacción se utiliza frecuentemente para eliminar los fosfatos de las soluciones en que se han de reconocer sistemáticamente los metales alcalinotérreos y el magnesio.

Si la solución se diluye mucho y se hierve, no solamente serán precipitados todos los fosfatos, sinoque también será separado al estado de acetato férrico básico el exceso de Fe<sup>3+</sup> ( véase reacción 9 en Ion férrico ).

Si la filtración se realiza ahora rápidamente con un filtro grande de pliegues, se separan todos los fosfatos junto con el exceso de hierro. El precipitado contiene también todo el Al y Cr que puede haber en la solución. Por consiguiente, en el precipitado se han de reconocer estos metales.

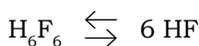
8. El estaño metálico (en forma de papel de estaño) añadido a una solución nítrica de un fosfato, precipita el fosfato al estado de fosfato estánnico.

Al mismo tiempo, se precipita el estaño en exceso al estado de ácido metaestánnico. Esta reacción, como la anterior, se emplea frecuentemente para separar los fosfatos de los cationes. El filtrado generalmente contiene una pequeña cantidad de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Pb}^{2+}$  (impurezas del estaño), los cuales se pueden eliminar por tratamiento con  $\text{H}_2\text{S}$ .

Puesto que la misma precipitación tiene lugar por adición de hidróxido estánnico coloidal, la reacción anterior ha sido considerada por Mecklenburg 1) como reacción de adsorción y no debida a la formación de un compuesto definido.

#### FLUORUROS:

El ácido fluorhídrico anhidro es un líquido incoloro, fumante, muy corrosivo, que hierve a  $19,4^\circ$  y se disuelve fácilmente en agua. La solución acuosa ataca a la piel produciendo llagas dolorosas que curan muy lentamente, así que hay que manejarlo con cuidado. Los vapores son muy venenosos. Por ser la propiedad principal del ácido su aptitud para atacar al vidrio, hay que observarlo en vasijas 2) de ceresina, ebonita o bakelita. El ácido fluorhídrico comercial con tiene aproximadamente 48 por ciento de ácido. En solución acuosa diluida es un ácido monobásico débil y la constante de ionización es  $7,2 \times 10^{-4}$ . La solución normal está ionizada aproximadamente en el 3 por ciento. Según los experimentos y cálculos más recientes, las soluciones acuosas de ácido fluorhídrico contienen solamente dos especies moleculares, a saber, HF y  $\text{H}_6\text{F}_6$ . El equilibrio entre estas dos formas se puede representar de la manera siguiente:

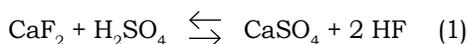


La mezcla de punto de ebullición constante contiene 48,2 por ciento de HF y hierve a  $110^\circ$ . La existencia de los llamados fluoruros ácidos, tal como  $\text{KHF}_2$ , no prueba que el ácido sea dibásico, sino más bien que los fluoruros tienen tendencia a la formación de iones complejos.

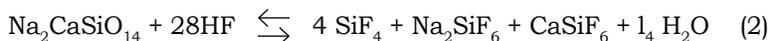
Los fluoruros de los metales alcalinos, a excepción de la sal de litio, son solubles en agua, como lo son también los de Ag, Hg (ico), Sb (oso), Sn (ico), Fe (ico) y Al. Todas las demás sales metálicas normales son insolubles o poco solubles en agua.

1. Descomposición de los fluoruros insolubles. Por fusión con carbonato sódico, únicamente el  $\text{CaF}_2$  se descompone sólo en parte. Es preciso añadir un poco de sílice o silicato. En estas condiciones se forman primeramente fluosilicato y silicato cálcicos los cuales son luego descompuestos por el carbonato sódico fundido y dan  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{NaF}$ .

2. El ácido sulfúrico concentrado descompone la mayor parte de los fluoruros con desprendimiento de fluoruro de hidrógeno. La reacción tiene lugar más rápidamente si se calienta la mezcla.



El HF generalmente se reconoce por su aptitud para atacar al vidrio (véase reacción 2). Si la reacción se verifica en un tubo de ensayo, el HF que queda en libertad ataca al vidrio, con desprendimiento de tetrafluoruro de silicio,  $\text{SiF}_4$ .



El tetrafluoruro de silicio en contacto con el agua se descompone, con formación del ácido silícico gelatinoso y fluosilícico.

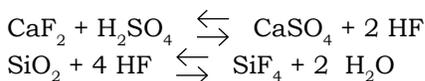


Un ensayo corriente de los fluoruros, basado en las tres reacciones anteriores, se efectúa en un tubo de ensayo por la acción de un poco de ácido sulfúrico sobre la substancia y calentando suavemente la mezcla. Si se introduce en la parte superior del tubo una varilla de vidrio humedecida con agua, se recubre con un depósito blanco de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  si existe fluoruro. Si el fluoruro se mezcla con un poco de sílice calcinada ( $\text{SiO}_2$ ) antes de añadir el ácido concentrado, se puede emplear en vez del tubo de ensayo, un crisol pequeño de platino o de plomo. En estas condiciones la reacción (2) se simplifica mucho.



Ensayo del grabado. Este ensayo, según se ha explicado antes, está basado en la propiedad del HF de disolver el  $\text{SiO}_2$ , o el vidrio. Se calienta cuidadosamente un vidrio de reloj de tamaño suficiente para cubrir completamente un crisol de platino o de plomo y caliente se frota por la cara convexa con un trozo pequeño de parafina hasta que quede completamente recubierta la superficie del vidrio logrado lo cual se deja enfriar. Mediante un objeto puntiagudo (un alfiler o un alambre) se rayan algunos caracteres que atraviesen la parafina, con preferencia en el centro del vidrio de reloj. Se limpia y seca bien el crisol de plomo o platino y se introducen en él 0,2 g. de la substancia que se va a ensayar, finamente pulverizada. Mediante un cuentagotas o una pipeta se dejan caer sobre la substancia en el crisol 15 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. e inmediatamente se cubre el crisol con el vidrio de reloj con su cara convexa hacia abajo. En la cara superior cóncava del vidrio de reloj se pone un poco de agua fría para evitar la fusión de la parafina mientras se halla sometida al calor. En una cápsula pequeña o en un cacillo se calienta a ebullición un poco de agua. Una vez apartada la llama, se sumerge el crisol en el agua hirviendo y se deja así diez minutos 1).

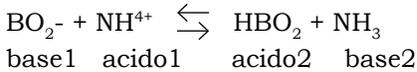
Con ayuda del agua caliente se quita la parafina del vidrio de reloj y se examinan en él los caracteres marcados. Las reacciones que tienen lugar son:



Los experimentos realizados en el laboratorio del autor demuestran que el ensayo, según se acaba de describir, es capaz de apreciar con seguridad 1 mg. de F al estado de NaF en presencia de 500 mg. de oxalato, sulfato, sulfito o yoduro, y que 2 mg. de F dieron resultado positivo con 500 mg. de tartrato, bromuro o cloruro. Por otra parte, con 500 mg de  $\text{CrO}_4$  y 200 mg. de  $\text{PO}_4$  al estado de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), la cantidad límite de F que puede proporcionar un ensayo positivo inconfundible es 5 mg.

Los silicatos, cloratos y boratos dificultan este ensayo. (1) Los silicatos estorban porque reaccionan con el HF puesto en libertad por el ácido sulfúrico menos volátil. (2) Los cloratos formarían  $\text{ClO}_2$  explosivo.

(3) Los boratos estorban por formar  $\text{BF}_3$ . Se evita esta reacción de los boratos por precipitación del F- en forma de  $\text{CaF}_2$  en presencia de cloruro amónico. Este último disminuye la concentración del ion  $\text{BO}_2^-$  hasta un grado tal que no es alcanzado el producto de solubilidad del Ca  $(\text{BO}_2)_2$  y, por tanto, éste no precipita. La reacción es:



Esta reacción es análoga a la que se verifica cuando el ácido  $\text{NH}_4^+$ , impide la precipitación del  $\text{MgCO}_3$  al disminuir la concentración del ion  $\text{CO}_3^{3-}$  (véase pág. 249).

a) Eliminación de los silicatos 1). A la solución con silicatos alcalinos, se añaden 20 c.c. de solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  2M, se calienta casi a ebullición y se deja en reposo 80 minutos. Se separa por filtración el ácido silícico y se evapora el líquido filtrado hasta 15-20 c.c. Se añaden unas gotas de fenolftaleína y después HCl diluido hasta que la solución toma color rosa claro. A la solución se añaden 5 c.c. de solución de  $\text{CaCl}_2$  M, se deja la mezcla en Reposo 20 minutos y se filtra. Al precipitado desecado se aplica el ensayo del grabado.

b) Eliminación de los cloratos 2). Se funde el problema en un crisol de níquel (en la vitrina) a llama mediana (aproximadamente de 5 a 7,5 cm. de altura) basta que no se desprendan más burbujas de  $\text{O}_2$  del clorato descompuesto. Entonces se aumenta la llama hasta que el fondo del crisol esté al rojo vivo. Una vez frío se pasa el residuo a un crisol de plomo y se aplica el ensayo del grabado. La sensibilidad de este ensayo se encontró igual a 2mg. de F- en una muestra que contenía 500 mg. de  $\text{ClO}_3^-$ .

c) Eliminación de los boratos 2). Este método es, en resumen, una modificación del procedimiento de Treadwell descrito anteriormente para la eliminación de los silicatos, excepto que la precipitación del fluoruro se lleva a cabo en presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , el cual impide la precipitación del borato cálcico.

Procedimiento. A 3 c.c. de la solución (extracto acuoso de la fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se añaden 4-5 gotas de fenolftaleína y después 1 g. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La solución casi se neutraliza con HCl diluido, se calienta a ebullición y se neutraliza otra vez hasta que la solución sea casi

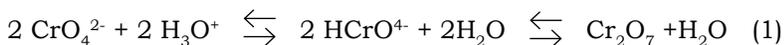
incolora. La solución ha de tener sólo un color rosa débil. Se añaden luego 1 c.c. de solución de  $\text{CaCl}_2$ , M y se deja la mezcla en reposo de 15 a 20 minutos. Se filtra, se deseca y se hace el ensayo del grabado. En estas condiciones el ensayo tiene una sensibilidad de 4 mg. de  $\text{F}^-$  en presencia de 500 mg. de  $\text{BO}^{2-}$ .

4. El cloruro cálcico añadido a una solución acuosa de un fluoruro, produce un precipitado blanco, gelatinoso, de fluoruro cálcico, prácticamente insoluble en ácido acético, pero soluble con dificultad en los ciclos clorhídrico y nítrico. El precipitado es muy difícil de filtrar por su naturaleza viscosa. Si se precipita con el fluoruro algo de  $\text{CaCO}_3$ , se obtiene una mezcla que se puede filtrar. Sí el precipitado se calcina, el  $\text{CaCO}_3$  se elimina por disolución en ácido acético y queda un residuo de  $\text{CaF}_2$  en forma compacta, que se puede filtrar y lavar más fácilmente.

5. Ácido pertitánico. Una solución de ácido pertitánico (amarilla o roja naranjada según la concentración de Ti), preparada por adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una solución de sulfato de titanio, se descolora por una solución que contenga  $\text{F}^-$ . La reacción no es específica para el  $\text{F}^-$  pues es muy sensible al efecto salino.

#### CROMATOS:

Los cromatos y dicromatos han sido considerados en parte con el metal Cromo (véase pág. 206). Casi todos son amarillos o rojos. No son solamente isomorfos con los sulfatos, sino que se parecen mucho a éstos en sus relaciones de solubilidad. Así, los cromatos alcalinos y los de Mg y Ca son solubles en agua, mientras el  $\text{PbCrO}_4$  y el  $\text{BaCrO}_4$ , son prácticamente insoluble. Todos los cromatos insolubles se disuelven fácilmente en ácido nítrico; a excepción del  $\text{PbCrO}_4$  fundido, que se ataca muy lentamente.



De esta manera, la  $\text{CCrO}_4^-$  en la solución se mantiene continuamente menor que la concentración requerida para satisfacer la constante del producto de solubilidad del cromato insoluble y, por tanto, éste se disuelve. El color de las soluciones de los cromatos y dicromatos es fácilmente visible, y por esta razón proporciona un ensayo concluyente de la presencia de estos iones, siempre que no existan otras sustancias

coloreadas. La solución acuosa de  $K_2CrO_4$ , es alcalina a causa de las relaciones de equilibrio representadas anteriormente en la reacción (1). Puesto que en esta reacción los iones  $H_3O^+$  son eliminados del agua, habrá exceso de  $OH^-$  y, por tanto, la solución será alcalina. Este tipo de hidrólisis es diferente del caso general, puesto que resulta de la formación de un ion condensado más bien que la de un ácido o base débil. La reacción anterior también explica por qué no puede existir una solución acuosa pura de  $H_2CrO_4$ . Si el  $CrO_3$  se disuelve en agua, la solución resultante no tiene el color amarillo vivo de una solución de  $K_2CrO_4$ , sino el anaranjado rojizo del  $Cr_2O_7^{2-}$ . La conductividad eléctrica de la solución, así como su comportamiento en el descenso del punto de congelación del agua, indican que la solución contiene los iones  $Cr_2O_7^{2-}$  y  $H_3O^+$ . Según esto, la reacción se puede formular de la manera siguiente:



Cuando se calienta el trióxido de cromo se reduce a óxido crómico y oxígeno.



El cromato potásico permanece sin alterar aun a la temperatura del rojo. El dicromato potásico por calcinación se comporta como una mezcla de cromato potásico y trióxido de cromo.



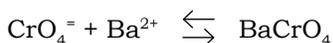
El dicromato amónico calcinado se descompone con chisporroteo, siendo muy voluminoso el  $Cr_2O_3$  formado en estas condiciones.



La discusión de la reducción de los cromatos a sales de cromo trivalentes y la oxidación de éstas a cromatos véase en Cromo, página 208.

## REACCIONES DE LOS CROMATOS:

1. El cloruro bórico, con soluciones acuosas de cromatos, produce un precipitado amarillo claro de  $\text{BaCrO}_4$  prácticamente insoluble en agua y en ácido acético.



Los ácidos fuertes como HCl y  $\text{HNO}_3$  disuelven el precipitado, y convierten el  $\text{CrO}_4^{2-}$  en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , y así hacen que el producto de  $\text{CBa}^{++}$  y  $\text{CCrO}_4^{2-}$  sea siempre menor que la constante del producto de solubilidad del  $\text{BaCrO}_4$  y, como consecuencia, todo el  $\text{BaCrO}_4$  se disuelve.

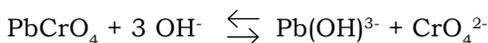


Otras propiedades del precipitado pueden verse en la reacción 5, en Bario. Los dicromatos no son completamente precipitados por el cloruro bórico a causa de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  que se forman.

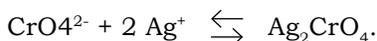


Sin embargo, si se añade algo de acetato alcalino, tiene lugar la precipitación completa del cromato.

2. El acetato de plomo, con soluciones neutras o acéticas, precipita cromato de plomo amarillo,  $\text{PbCrO}_4$ . El precipitado es prácticamente insoluble en agua, ácido acético y amoníaco. Sin embargo, se disuelve en ácido nítrico y en soluciones de hidróxido sódico; de la solución en  $\text{NaOH}$ , el ácido acético reprecipita el cromato. Su solubilidad en sosa caustica se debe a la formación del ion complejo  $\text{Pb}(\text{OH})^{3-}$ , el cual disminuye la  $\text{CPb}^{++}$  y, por tanto, disuelve el  $\text{PbCrO}_4$ .



3. El nitrato de plata, con soluciones neutras, precipita cromato de plata, rojo pardusco;



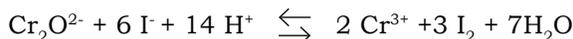
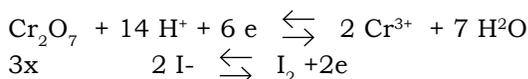
El precipitado se disuelve fácilmente en ácido nítrico y en amoníaco. Con soluciones medianamente concentradas de iones dicromato, se forman cristales pardo rojizos de  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .



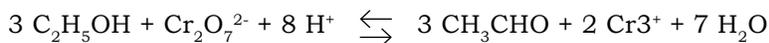
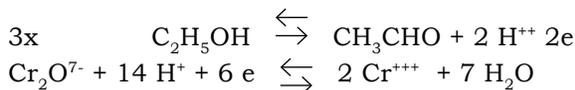
Al hervirlo con agua, el  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se transforma en la sal normal, debido a la mayor insolubilidad de esta última.



4. El yoduro potásico, añadido a iones dicromato, o a una solución de un cromato acidulada con ácido nítrico, se oxida y deja en libertad yodo.

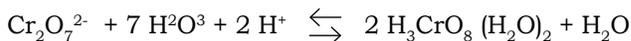
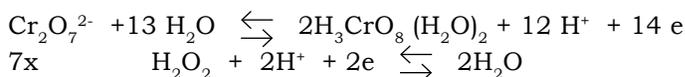


5. El alcohol etílico reduce los cromatos si la solución a éstos se acidula con HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se hierve la mezcla. Al mismo tiempo el alcohol se oxida a acetaldehído.

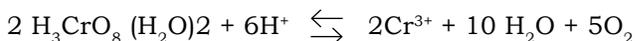


La reducción va acompañada de un cambio de color de la solución del rojoanaranjado al verde. Esta reacción se emplea frecuentemente para reducir los cromatos antes de tratar la solución con  $\text{H}_2\text{S}$  para la precipitación de los metales del grupo 2. Las reacciones de reducción del dicromato por HCl conc.,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pueden verse en la página 209.

6. Peróxido de hidrógeno. Si se diluía añaden unas gotas de solución de un cromato a unos 5 c. c. de acidulada peróxido de hidrógeno (8 por 100) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido, la mezcla formarse adquiere entonces color azul, por ácido percrómico  $\text{H}_3\text{CrO}_8 (\text{H}_2\text{O})_2$



El ácido percrómico es muy inestable y se descompone rápidamente cuando se calienta, para dar una solución verde, por formarse  $\text{Cr}^{+++}$ .

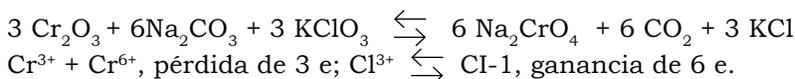


Por esta razón la solución se ha de ensayar en frío. Es también importante mantener baja la concentración de ácido. Si se desea, se puede aumentar todavía la, sensibilidad del ensayo por adición en la vitrina (véase nota a continuación) de unos 2 c.c. de éter y agitando suavemente la mezcla. El éter disuelve, concentrándolo, el ácido percrómico coloreado.

Nota. El éter es inflamable y forma mezclas explosivas con el aire. Por estas razones no se ha de emplear en la mesa de trabajo, sino en una vitrina especial, en la que no haya ninguna llama.

7. Difenilcarbazida1). El reactivo 2) se prepara por disolución de 0,2 g. de difenilcarbazida en 10 c.c. de ácido acético glacial y de dilución a 100 c.c. con alcohol de 95 por 100. La solución que se ha de ensayar se acidula con ácido acético y después se trata con 2 c.c. del reactivo. En presencia de un cromato la solución toma una coloración violetapúrpura. El ensayo es mucho más sensible que el del peróxido de hidrógenoéter.

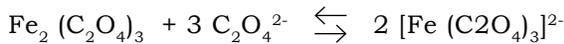
Los compuestos insolubles de cromo, tales como el mineral de hierro cromado,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y  $\text{CrCl}_3$  sublimado, se disuelven mejor por fusión en un crisol de níquel con peróxido de sodio. Para disolver los compuestos insolubles de cromo se usa también una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{KClO}_3$ . Si la masa fundida amarilla se extrae con agua y se filtra, el líquido filtrado contiene todo el cromo en forma de  $\text{CrO}_4^{=}$ .



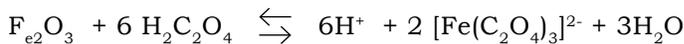
## OXALATOS:

El ácido oxálico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{H}_2\text{O})_2$ , es una sustancia cristalina, incolora, soluble en agua: 11,1 partes de ácido en 100 partes de agua, a  $20^\circ$ . Es un ácido dibásico bastante fuerte; las constantes de la ionización primaria y secundaria, a  $25^\circ$ , son respectivamente:  $K_1 = 3,8 \times 10^{-2}$  y  $K_2 = 4,9 \times 10^{-5}$ . Si se trata con bases se forman sales neutras y sales ácidas. Ejemplo de ellas son: el oxalato potásico,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; oxalato ácido de potasio,  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ , y tetraoxalato potásico,  $(\text{KHC}_2\text{O}_4) (\text{H}_2\text{O})_2$ .

Casi todos los oxalatos son insolubles o poco solubles en agua, a excepción de las sales de los metales alcalinos, magnesio y cromo; las que no se disuelven en agua se disuelven fácilmente en ácidos fuertes, si bien algunas se disuelven también en exceso de oxalato alcalino por formación del ion oxalato complejo, por ejemplo :



De hecho la desaparición las manchas de óxido de hierro o tinta de los tejidos por medio del ácido oxálico depende de que este a la vez que suministra iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  cuya concentración no es demasiado grande para destruir el tejido, proporciona iones  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , que con  $\text{Fe}^{3+}$  forman un ion complejo:



El ácido oxálico calentado cuidadosamente se puede sublimar sin descomposición. Por calcinación fuerte se descompone en  $\text{CO}_2$  y ácido fórmico, y este último parcialmente también en agua y monóxido de carbono. Por calcinación, todos los oxalatos se descomponen con ligera carbonización; sin embargo, el grado de ésta depende de la pureza de la sal. Los oxalatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos por calcinación se transforman en carbonatos, con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , en tanto que los de los metales pesados dejan un residuo de metal u óxido, según la estabilidad del último.

Todos los oxalatos insolubles se pueden transformar por ebullición con una solución concentrada de carbonato sódico).

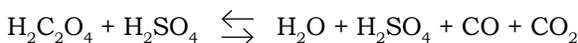
Reacciones de los oxalatos:

1. El cloruro bórico precipita oxalato de bario blanco,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{H}_2\text{O})$ , soluble en ácidos minerales, acético y oxálico.

2. El sulfato cálcico o cloruro cálcico, añadidos a una solución de un oxalato, producen un precipitado cristalino blanco de oxalato cálcico,  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$ , insoluble en oxalato amónico y en los ácidos oxálico y acético, pero fácilmente soluble en los ácidos clorhídrico y nítrico.

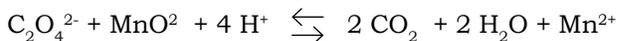
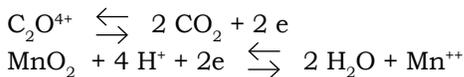
Puesto que el  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , es el oxalato más insoluble, una solución saturada de  $\text{CaSO}_4$ , es un reactivo excelente para el reconocimiento del ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$ .

3. Ácido sulfúrico concentrado. Si se calienta un oxalato seco con ácido sulfúrico concentrado, se descompone con desprendimiento de CO y  $\text{CO}_2$ .



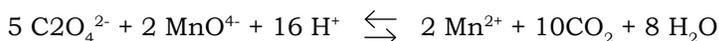
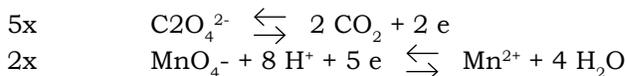
Si se pasa la mezcla a través de una solución de hidróxido sódico, el  $\text{CO}_2$  es absorbido y el CO que se desprende puede identificarse porque arde con llama azul característica.

4. Dióxido de manganeso. Si a una solución caliente de un oxalato, acidulada con ácido sulfúrico diluido, se añade un poco de  $\text{MnO}_2$  (exento de Carbonatos), se desprende  $\text{CO}_2$ , debido a la oxidación del  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .



Los tartratos también dan esta reacción.

5. La solución de permanganato potásico (0,1 N) añadida a una solución caliente de oxalato, acidulada con ácido sulfúrico diluido, se descolora, por oxidación del  $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$  a  $\text{CO}_2$ .



6. Resorcina: el ácido oxálico o un oxalato sólido calentados con unas gotas de solución de resorcina en ácido sulfúrico concentrado (1 parte de resorcina en 100 partes de ácido sulfúrico concentrado) hasta que se desprenda humos de  $\text{SO}_3$ , producen una solución azul.

7. Destrucción de los oxalatos en el análisis sistemático.

En el análisis sistemático de los metales la presencia de oxalatos motivaría la precipitación de los metales alcalinotérreos en el grupo 3. Por esta razón los oxalatos deben destruirse.

Esto se lleva a cabo con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico concentrados y se evapora luego hasta que se desprendan humos de  $\text{SO}_3$ . Si hay mucha cantidad de oxalato, la solución, una vez fría, se trata con más ácido nítrico concentrado y la mezcla se evapora otra vez hasta producción de humos de  $\text{SO}_3$ . Al mismo tiempo se destruyen los tartratos y la materia orgánica no volátil que pueda existir.

TARTRATOS:

El ácido tartárico,  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , es un sólido cristalino blanco, fácilmente soluble en agua (139g. En 100 g a 20 °). Es un ácido bibásico poco fuerte y la constante de ionización primaria es  $0,97 \times 10^{-3}$  a 25°. Los tartratos neutros de los metales alcalinos, así como los de aluminio y hierro férrico, son solubles en agua; casi todos los otros son insolubles en agua, pero se disuelven en ácidos clorhídricos y nítricos. De los tartratos insolubles, muchos se disuelven en exceso de tartrato alcalino, con formación de un ion tartrato complejo. Este es el caso de los tartratos de hierro (ferroso y férrico), aluminio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, plomo, cobre, antimonio y estaño (ico). Por esta razón, en presencia de suficiente tartrato, el amoniaco no precipita los hidróxidos de cualquiera de estos metales, porque estos no se hallan (excepto en concentraciones muy pequeñas) como cationes libres, sino como componentes de un anión complejo francamente estable.

El ácido tartárico y los tartratos calentados fuertemente se descomponen carbonizándose y desprendiendo vapores inflamables, que tiene un olor característico que recuerda al del azúcar quemado; el residuo puede ser de carbón en el caso del ácido tartárico o de una mezcla de carbón y carbonato alcalino en el caso de un tartrato alcalino. Los tartratos de los metales pesados por calcinación dejan un residuo de óxido metálico o de metal mezclado con carbón.

1. Formación de un ion complejo cupritartrato: Si a una solución de un tartrato se añade una pequeña cantidad de sulfato de cobre y exceso de NaOH, y la mezcla se agita bien y se filtra, el líquido filtrado es de color azul, debido a la formación de un anión tartrato complejo con cobre (véase reacción 1 en Aluminio). Los arsenitos y las sales amónicas dan una reacción semejante, y por tanto dificultan este ensayo.

Los primeros se pueden oxidar por medio del  $H_2O_2$  a arseniátos; y las sales amónicas se pueden descomponer y eliminarlas así por evaporación de la solución con exceso de hidróxido sódico (véase reacción 4 en Amonio). Este ensayo, que depende de una coloración azul, no puede hacerse, como es natural, en soluciones que ya de por sí están coloreadas por un complejo de cobre, níquel, cobalto o cromo. Si se procede como sigue, el complejo queda destruido al acidular y hervir la solución.

Modo de Proceder: 1. La solución preparada es coloreada. Si no tiene color comiencese por 2. Se acidulan 3 c. c. de la solución preparada con HCl diluido y se añade 1 cc de exceso de este ácido. Se hierve durante un minuto, se deja enfriar y se alcaliniza con NaOH 6 M.

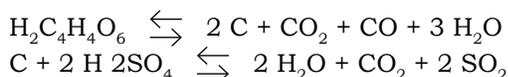
2. Eliminación del  $AsO^{-2}$  y del  $NH^{4+}$ . En una cápsula se diluyen con agua hasta formar 10 cc, los 3 cc de la solución anterior, o los 3 cc de la solución preparada si es incolora. Se añaden 10 cc de NaOH 6 M y 5 cc de peróxido de hidrógeno al 3 por 100. Se evapora hasta 1 cc, se vuelve a diluir con agua hasta el volumen de 10 cc y se evapora la solución hasta que su volumen quede reducido a 0,5 cc. Se enfría, se acidula con HCl y se alcaliniza con NaOH. Se añaden 5 cc de agua, se agita y se pasa la solución a un tubo de ensayo.

3. Ensayo de los tartratos. A la solución obtenida en 2, se añaden 8 cc de NaOH 0,6 M y 2 gotas de  $CuSO_4$  M. Se agita la mezcla y se filtra. Un filtrado azul prueba la presencia del ion cupritartrato complejo. Si el filtrado es turbio, se vuelve a filtrar por el mismo filtro. La coloración del filtrado puede intensificarse con 1 cc de  $NH_3$  concentrado.

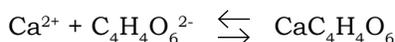
2. Ácido sulfúrico concentrado. Los tartratos sólidos calentados con ácido sulfúrico concentrado se descomponen. El cambio más notable es el ennegrecimiento marcado que tiene lugar (diferencia con los oxalatos). La descomposición de los tartratos va acompañada de desprendimiento de  $CO_2$  y CO.

También se produce algo de  $SO_2$  a consecuencia de la reducción del

$\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. por el carbón que se forma en la reacción. En los vapores desprendidos se puede apreciar también un olor empireumático, que recuerda al azúcar quemado. Las reacciones principales que tienen lugar se pueden indicar así:

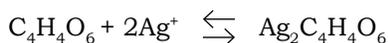


3. El cloruro cálcico añadido en exceso a una solución concentrada de tartrato neutro, precipita tartrato cálcico cristalino blanco,  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .



El precipitado es soluble en ácidos, incluso el acético (distinción del  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ). Las sales amónicas retrasan esta precipitación. El tartrato cálcico se disuelve en hidróxido sódico (exento de carbonatos), medianamente concentrado en frío, de cuya solución por ebullición se reprecipita  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  en forma gelatinosa. Por enfriamiento el precipitado se redisuelve.

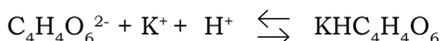
4. El nitrato de plata con una solución de ácido tartárico libre no produce precipitado, pero con soluciones de tartratos neutros se obtiene un precipitado cuajoso blanco de tartrato de plata,  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .



El precipitado se disuelve fácilmente en ácido nítrico y en amoníaco. Si se calienta suavemente el tubo que contiene la solución amoniacal del tartrato de plata, con preferencia en agua hirviendo, la plata se deposita sobre las paredes del tubo en forma de película adherente o espejo.

5. Las sales potásicas (con preferencia una solución concentrada de acetato), añadidas a una solución neutra de un tartrato, no da precipitado; ahora bien, si la solución resultante se acidula con ácido cítrico o acético, se forma un precipitado cristalino de crémor tártaro, en seguida. o después de algún tiempo, según la concentración del ion tartrato. En la reacción 2, en Potasio, se han dado las propiedades

del precipitado. Tratadas las soluciones medianamente concentradas de ácido tartárico o tartrato ácido de sodio con soluciones de acetato potásico, dan en seguida un precipitado.

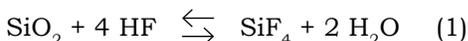


6. Sales Ferrosas. Si a una solución de un tartrato se añade un poco de solución de sulfato ferroso y 1 ó 2 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3 por 100 y finalmente exceso de solución de sosa cáustica, se produce una coloración violeta. Este ensayo no es muy sensible.

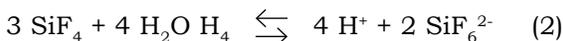
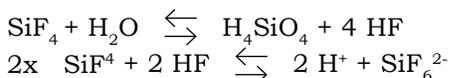
SILICATOS:

Estado natural. El elemento silicio no se encuentra libre.

En forma de dióxido y de sus compuestos, los silicatos, constituyen aproximadamente, el 87 por 100 de la corteza terrestre. El dióxido de silicio, anhídrido del ácido silícico, se encuentra abundantemente, en forma de cuarzo, cristal de roca, pedernal, ágata, arena, etc. Es insoluble en agua y en todos los ácidos, excepto en ácido fluorhídrico. Con el ácido concentrado tiene lugar la reacción siguiente:



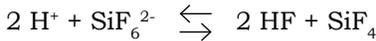
El tetrafluoruro,  $\text{SiF}_4$ , es un gas incoloro, que reacciona con el agua para formar el ácido ortosilícico; también se combina con un exceso de HF para formar el ácido fluosilícico,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Las dos reacciones tienen lugar simultáneamente así:



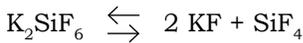
Para eliminar todo el  $\text{SiO}_2$  al estado de  $\text{SiF}_4$  según la reacción (1), ha de añadirse algún agente deshidratante, tal como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, para impedir la hidrólisis del  $\text{SiF}_4$ , la cual de otra manera tendría lugar según la reacción (2).

Si se hace pasar  $\text{SiF}_4$  a través de agua, tiene lugar la reacción (2). Esta es la base del ensayo de la perla de agua para el  $\text{SiO}_2$ . Si se separa

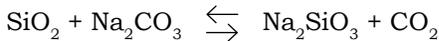
por filtración el  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  precipitado, el líquido filtrado contiene ácido fluosilícico. Este aunque es un ácido fuerte, sólo existe en solución. Por evaporación de la solución, se descompone según la reacción siguiente:



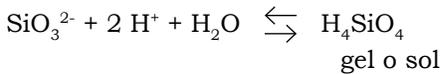
Las sales del ácido fluosilícico son bastante estables a temperaturas ordinarias; pero al calentarlas se descomponen de una manera semeante a la del ácido.



Si el dióxido de silicio se funde con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la masa fundida que contiene silicato sódico es soluble en agua.



Al acidular la solución con  $\text{HCl}$ , el ácido silícico aparece en forma de gel o sol o una mezcla de los dos, según la concentración de la solución.

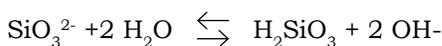


Si la solución del silicato es suficientemente diluida (no más del 10 por 100) o si se vierte rápidamente sobre un exceso de  $\text{HCl}$ , todo el ácido silícico permanece en estado coloidal y se puede separar por diálisis del  $\text{NaCl}$  y del exceso de  $\text{HCl}$ .

De esta manera se puede preparar una solución al 5 por 100 de ácido silícico, la cual por ebullición se puede concentrar más, hasta un 14 por 100. A esta concentración el sol es menos estable que si se forma en soluciones más diluidas. Dejándolo algunos días, el sol al 5 por 100 se pone opalescente finalmente se separa un precipitado gelatinoso. El gel de ácido silícico se peptiza fácilmente por cantidades pequeñas de ácidos o de álcalis, por lo que la presencia de éstos favorece la estabilidad del sol. Si se evapora el sol en el vacío a  $15^\circ$  se obtiene una gelatina transparente y si se deseca todavía sobre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Se obtiene un producto que se aproxima mucho en composición a la fórmula

$\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Este se denomina ácido metasilícico para distinguirlo del ácido ortosilícico  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , el cual se puede preparar por un procedimiento algo diferente en la desecación del gel.

El ácido silícico es un ácido muy débil. Su sol contiene muy pocas iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y sus únicas sales solubles en agua son la de sodio y la de potasio. Las soluciones acuosas de estas sales son fuertemente alcalinas, debido a la gran hidrólisis producida.



El ácido silícico no precipita, sino que permanece en estado coloidal. La solución solo contiene una concentración muy pequeña de  $\text{SiO}_3^{2-}$ . A pesar de ello, es posible precipitar a partir de la solución otros silicatos metálicos, debido a la reversibilidad de la reacción anterior, con lo cual la concentración del  $\text{SiO}_3^{2-}$  recupera su valor primitivo tan pronto como éste disminuye. El silicato sódico comercial aparece en forma de trozos transparentes de color blanco verdoso claro incompletamente soluble en agua, o bien como líquido siruposo denso de densidad 1,38 -1,42 y conocido como <<vidrio soluble>>.

El gel de ácido silícico recién precipitado es algo soluble en agua, y apreciablemente soluble en los hidróxidos o carbonatos alcalinos. Si el gel del ácido silícico se deseca en el aire, retiene aproximadamente el 16 por 100 de agua. Desecado a  $100^\circ$ , el agua retenida queda reducida al 13 por ciento aproximadamente. En esta condición es prácticamente insoluble en agua y en ácidos. A medida que la temperatura de desecación se eleva, pierde más agua, hasta que a  $500^\circ$  se obtiene el  $\text{SiO}_2$  anhidro. Si se construye una gráfica con los valores de la presión de vapor de los distintos productos de deshidratación, la curva obtenida no muestra ninguna discontinuidad. Por lo tanto, no existen hidratos definidos, tales como el ácido orto silícico,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , los ácidos disilícicos  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$  y  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , el ácido trisilícico.  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ , y el ácido metasilícico  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Los silicatos naturales parece que derivan de dichos ácidos, pero falta aún la evidencia experimental de la existencia de éstos.

Las rocas son mezclas de minerales; por ejemplo, el granito, la más abundante de las rocas, es una mezcla de los minerales feldespato, mica y cuarzo.

Desde el punto de vista analítico, los silicatos naturales se dividen en dos clases, según su comportamiento al ser tratados con HCl o HNO<sub>3</sub> concentrados, a saber:

a) Silicatos que se descomponen por estos ácidos.

b) Silicatos que no son atacados o lo son ligeramente por los ácidos anteriores.

En general, cuanto más básico es el silicato, más fácilmente se descompone por los ácidos, así que para disolver un silicato se funde con exceso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Mediante este tratamiento se aumenta la basicidad, y se transforma el silicato en otro de la clase primera, y como consecuencia, la masa fundida se descompone por los ácidos.

Descomposición de los silicatos con ácido fluorhídrico. Además del método de fusión con carbonato sódico, los silicatos insolubles, y de hecho casi todos los silicatos, se pueden descomponer por medio del ácido fluorhídrico.

Para llevar a cabo este método, se trata en una cápsula o crisol de platino el mineral finalmente pulverizado con exceso de solución de HF y un poco de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y la mezcla se calienta en la vitrina hasta que se desprenden humos de SO<sub>3</sub>. De esta manera, el SiO<sub>2</sub> es eliminado al estado de SiF<sub>4</sub> junto con el exceso de HF, y los fluoruros metálicos que subsisten se convierten en los sulfatos correspondientes. Esta operación es necesaria, puesto que la presencia de fluoruros y HF conduciría a dificultades en el análisis, el cual generalmente se realiza en vasijas de vidrio o porcelana. El método del HF tiene la ventaja de que los metales alcalinos, Na y K, se pueden reconocer juntos con todos los otros metales en la misma porción de problema. Como en el método de fusión el fundente empleado es el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el cual siempre contiene algo de potasio, el reconocimiento de los metales alcalinos se ha de hacer en una porción distinta del silicato; además, es necesario emplear como agentes de descomposición, sustancias que no contengan metales alcalinos, tales como una mezcla de NH<sub>4</sub>Cl y CaCO<sub>3</sub> (véase el método de J. Lawrence Smith, pág. 400). El método del HF es también el más conveniente en el caso de que se haya de investigar el bario. El método se realiza de la manera siguiente:

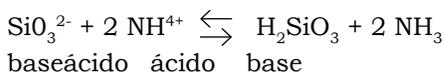
Se trata en un crisol o cápsula de platino 1 g. del silicato finamente pulverizado con 3 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 2 cc de agua) y se agita hasta que se forma una pasta espesa. Se lleva el crisol

o cápsula a la vitrina. En una probeta graduada de bakelita de 10 cc se miden 5 cc de HF del 48 por 100 y se vierte cuidadosamente el ácido en la cápsula o crisol. Se calienta suavemente sobre cartón de asbesto o una placa caliente unos cinco minutos, agitando con un alambre de platino y procurando no aspirar vapores de HF, que son venenosos. Con la ventana de la vitrina casi cerrada se calienta más fuertemente hasta que se desprendan humos de  $\text{SO}_3$ . Déjese enfriar bien. Se añaden otros 5 cc de HF del 48 por 100 y se calienta hasta que se desprendan humos densos durante medio minuto. Se enfría bien y entonces se vierte el contenido del crisol en 25 cc de agua. Se lava el crisol con 5 cc de agua, se une el agua de lavado con la solución primitiva y se filtra. El residuo puede contener sulfato de Ba, Sr, Ca y Pb. También contendrá todo el titanio como  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ . Este método no puede usarse para la investigación de los aniones porque  $\text{BO}_2^-$  y  $\text{Cl}^-$  se perderían por volatilización. En el líquido filtrado se han de ensayar todos los metales, excepto los encontrados en el residuo.

1. Deshidratación del ácido silícico. Si un silicato soluble en agua o descomponible por ácido se trata con exceso de HCl concentrado y se calienta la mezcla, se forman ácido silícico y el ion metálico. En estas condiciones el ácido silícico se separa en forma de gel, que es difícil de filtrar.

Si la mezcla se evapora a sequedad en baño maría, el ácido silícico gel sufre una deshidratación parcial. En esta condición posee dos propiedades importantes, a saber: (1) es prácticamente insoluble en agua y en ácidos; (2) se puede fácilmente filtrar y lavar. Por consiguiente, si se extrae el residuo con ácido fuerte, se calienta, diluye y filtra, prácticamente todo el ácido silícico (aproximadamente el 99 por 100) queda sobre el filtro. Esta propiedad del ácido silícico de hacerse insoluble en ácidos por deshidratación es de gran importancia analítica, porque permite al químico separar, al empezar el análisis, el ácido silícico completamente de los metales con los que primitivamente estaba combinado.

2. Cloruro amónico o carbonato amónico. Si se trata una solución de un silicato alcalino con una sal amónica de ácido fuerte, se precipita ácido silícico.



El  $\text{NH}_4^+$  funciona como un ácido porque cede  $\text{H}^+$ . Según las reacciones de equilibrio anteriores, está claro que la reacción será favorecida si se calienta la mezcla y se elimina así el  $\text{NH}_3$  a medida que se forma. El cloruro amónico no se puede emplear en mezclas en las que se han de ensayar los iones  $\text{Cl}^-$ . En tales casos se emplea  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Este, sin embargo, no es tan eficaz, porque se hidroliza con formación de iones  $\text{OH}^-$  y éstos ejercen una acción disolvente sobre el ácido silícico.

3. El cloruro bórico: precipita  $\text{BaSiO}_3$  blanco, soluble en ácidos.

4. El nitrato de plata: con soluciones de silicato produce precipitado amarillo de  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ , soluble en ácido nítrico y en amoníaco.

5. Ensayo de la perla de metafosfato sódico: Los óxidos metálicos se unen con los metafosfatos para formar ortofosfatos, mientras que la sílice no se une con ellos. Por tanto, si un silicato se funde con metafosfato sódico preparado al calentar en el anillo de un hilo de platino un poco de sal microcósmica,  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ , la sílice de los silicatos quedará en forma de residuo infusible opaco flotante en la perla caliente (esqueleto silíceo).



La perla se ha de examinar mientras está fundida en parte, porque el movimiento de la porción infusible facilita su investigación, pero principalmente porque si la perla está fría se hace uniformemente opaca. Este ensayo no es definitivo por las razones siguientes:

1) La sílice no es absolutamente insoluble en la perla fundida; el 2,5 por 100 se disuelve.

2) Ciertas sustancias que no contienen  $\text{SiO}_2$ , tales como apatito, diásporo, casiterita, espinela y cromita, son prácticamente insolubles en la perla.

3) Ciertos silicatos, particularmente las zeolitas, se disuelven completamente en la perla.

6. Ensayo de las burbujas. Este ensayo está basado en el hecho de que cuando una suspensión de un silicato en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, de la cual se han eliminado todos los ácidos volátiles, se trata con un poco de  $\text{HF}$  y la mezcla se calienta, las únicas burbujas de gas que se pueden desprender son las de  $\text{SiF}_4$ . El ensayo se realiza de la manera siguiente:

En una cápsula se tratan, en la vitrina, unos 0,5 g. de la substancia en polvo fino con 5 cc de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se hierve varios minutos. Se añaden 5 cc de  $\text{HCl}$  concentrado y se evapora a sequedad. Se pasa el residuo a un crisol de platino, se añaden 4 cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1: 1) y se calienta hasta que se desprenden humos blancos densos de  $\text{SO}_3$ . Enfríese. Por medio de un cuentagotas de bakelita transparente se añade, con cuidado, gota a gota,  $\text{HF}$  del 48 por 100, hasta que se han añadido 5 gotas. Caliéntese la mezcla suavemente. La formación de burbujas de gas prueba la presencia de  $\text{SiO}_2$  o de silicatos.

Nota, Este ensayo se ha de realizar en tu totalidad en la vitrina. Se ha de tener gran cuidado en no aspirar humos de  $\text{HF}$ , porque son extraordinariamente venenosos. El ácido fluorhídrico ataca la piel y produce llagas dolorosas que se curan muy lentamente; por tanto, se ha de tener el mayor cuidado en impedir que algo de ácido llegue a las manos. Si accidentalmente el ácido cae sobre las manos, se lavan inmediatamente con agua y después se baña la parte afectada en una solución concentrada de bicarbonato sódico.

7. Ensayo de la perla de agua. En un crisol de platino o de plomo se mezclan una porción de la substancia finamente pulverizada con un tercio de su volumen de  $\text{CaF}_2$  precipitado, puro (libre de sílice) y seco. Se humedece la mezcla con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se calienta suavemente sobre una llama pequeña. Se mantiene en los humos desprendidos una gota de agua sostenida en el anillo de un hilo de platino. En presencia de  $\text{SiO}_2$  o de un silicato, la perla se enturbia.



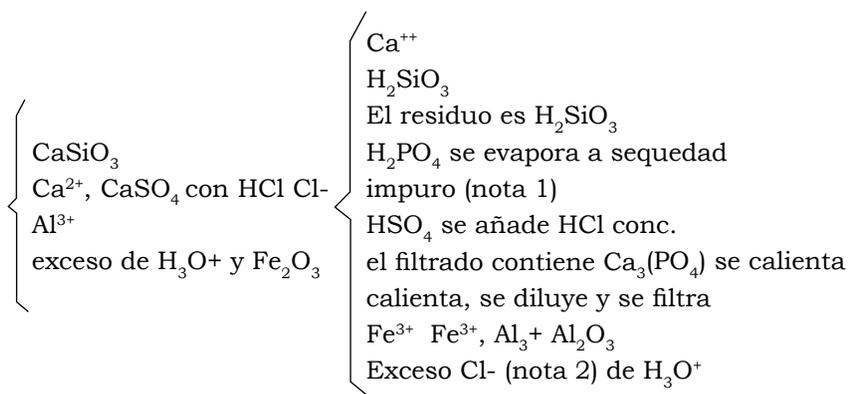
Si se emplea una cantidad demasiado grande de  $\text{CaF}_2$ , se forma una mezcla de  $\text{HF}$  y de  $\text{SiF}_4$  y dificulta el ensayo.

Análisis de los silicatos:

1. Silicatos que se descomponen por  $\text{HCl}$  o  $\text{HNO}_3$ .

En la vitrina se trata, en una cápsula cubierta, 1 g. de la substancia finamente pulverizada con 10-20 cc de  $\text{HCl}$  concentrado y se calienta de 15 a 20 minutos sobre una llama pequeña. Generalmente se separa  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  gelatinoso. Una vez que la descomposición es completa, se evapora la mezcla a sequedad, con preferencia en baño maría. Si no se dispone de éste, se calienta

sobre un cartón de amianto hasta que la masa quede seca (sin calentar más de lo preciso). Se añaden 5 cc de HCl concentrado y se calienta para disolver las sales, algunas de las cuales en el proceso de la deshidratación se han podido volver difícilmente solubles. Se añaden luego 25 cc de agua, se calienta, se agita y se separa por filtración el  $H_2SiO_3$  (nota 1). El líquido filtrado contiene todos los metales en forma de cloruros. Se lava varias veces el residuo con porciones pequeñas de agua caliente con un poco de HCl diluido y se unen los lavados al líquido filtrado. En porciones distintas de la sustancia primitiva se reconocen los carbonates, sulfuros y fluoruros. Se trata otra porción de 1 g. de la sustancia primitiva con  $HNO_3$ , se calienta, se diluye y se filtra. En porciones distintas del líquido filtrado se ensayan los cloruros, fosfatos, sulfatos y boratos.



Notas. (1) El  $H_2SiO_3$  raramente es puro y puede contener cantidades variables de las sustancias siguientes:  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  (así como algo del material primitivo si la descomposición con HCl fue incompleta. En casos especiales, el ácido silícico precipitado puede estar también impurificado con  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $PbSO_4$  y  $AgCl$ . Cuando es insignificante, como en la mayor parte de los casos, la cantidad de impurezas, el volumen del precipitado proporciona generalmente un medio de apreciar la cantidad de  $SiO_2$  presente. Sin embargo, en los casos en que esto no ocurre o cuando se desea una apreciación más exacta de la cantidad de sílice, se opera de la

manera siguiente: Se eliminan las sales de Pb y Ag por sucesivas adiciones de soluciones de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  y KCN y después se lava el residuo varias veces con agua caliente. Se separa el precipitado del papel de filtro sin cenizas. Se dobla un hilo de platino alrededor del papel de filtro, al cual queda adherido algo del precipitado, se humedece con solución concentrada de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y se mantiene en la llama hasta que se ha consumido todo el carbón. Se une el residuo que queda en el alambre con el residuo principal, se calcina en un crisol de platino y se pesa. Una vez frío, se trata el contenido en el crisol (en la vitrina) con 5 cc de HF del 48 por 100 (medidos en una probeta de bakelita transparente) y 0,5 cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se calienta suavemente hasta que no se desprenden más humos, con cuidado de evitar pérdidas por salpicaduras. La pérdida de peso después de la calcinación da la cantidad de  $\text{SiO}_2$  que ha sido eliminada al estado de  $\text{SiF}_4$  por el tratamiento anterior.

(2) Si la temperatura a la cual se realiza la deshidratación no es muy superior a  $100^\circ$ , el líquido filtrado puede contener también  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{2-}$  primitivamente existentes en el silicato.

## 2. Silicatos que no se descomponen por HCl o $\text{HNO}_3$

Los silicatos de esta clase se pueden descomponer, bien por tratamiento con HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El método primero ya ha sido descrito.

Fusión con carbonato sódico. Los silicatos que contienen metales de los grupos 1 y 2 no deben ser fundidos en crisoles de platino, porque forman aleaciones fácilmente fusibles con el platino que destruirían el crisol. Con estos silicatos han de emplearse crisoles de níquel o hierro. Los crisoles de porcelana no son convenientes, porque llevan a la masa fundida  $\text{SiO}_2$ , Ca y Al. Antes de empezar la fusión en un crisol de platino, el estudiante ha de leer cuidadosamente las notas dadas en «Cuidado y empleo del platino» (véase Apéndice).

Tipo de análisis

<p>Residuo</p> <p>{ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub></p> <p>{ MgO,</p> <p>{ MnO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)1)</p>	<p>{ Masa</p> <p>{ NaSiO<sub>3</sub></p> <p>{ NaAlO<sub>2</sub></p>	<p>{ fundida</p> <p>{ se hierve con 75cc</p>
<p>KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de agua y se disuelve en Fe 2O<sub>3</sub></p> <p>se funde con Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> filtra. HCl o HNO<sub>3</sub> y MnO y un poco de CaCO<sub>3</sub> se une con la MgO KNO<sub>3</sub> Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mitad del filtrado siguiente CaSO<sub>4</sub> MgO Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></p> <p>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Filtrado</p> <p>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,</p> <p>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>,MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup></p> <p>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,</p> <p>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y Na<sup>+</sup>.</p> <p>½ para metales</p> <p>½ para ácidos.</p>		

Método de análisis: Con ayuda de una varilla de vidrio se mezclan en un crisol limpio de platino, de 25-80 cc de capacidad (si hay metales que se puedan reducir, empléese un crisol de níquel o de hierro), 1 g. del silicato finamente pulverizado con 10 g. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro puro (nota 1) y 0,1 g. de KNO<sub>3</sub>, en polvo (nota 2). Se cubre el crisol y se calienta con el soplete hasta que no se desprenda más gas y la masa se encuentre en estado de fusión tranquila. Se retira el soplete y cuando la masa fundida se ha solidificado (casi) completamente se introduce el crisol caliente en un vaso con 75 cc de agua destilada. El enfriamiento brusco del contenido del crisol motiva generalmente que la masa fundida se desprenda del crisol. Si no ocurre esto, se mueve el crisol dentro del agua y se calienta ésta a ebullición. Cuando la masa ha quedado desprendida del crisol, se pulveriza en un mortero. Se pasa el polvo al vaso de agua y se hierve la mezcla suavemente hasta que la masa se ha desintegrado completamente. Para obtener buenos resultados es conveniente dejar en reposo la mezcla, después de la ebullición, durante la noche. Se filtra y se lava el residuo varias veces con agua caliente.

<p>El residuo puede ser de BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, e<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (Ag, Pb, SnO<sub>2</sub>) y SiO<sub>2</sub> o silicatos sin atacar (nota 8). Se trata con 15 cc. de HNO<sub>3</sub> diluido y se calienta hasta que no se disuelva más. Si queda un residuo pardo oscuro, se añaden 5 cc. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3 por 100 y se calienta a ebullición de nuevo y se filtra. El residuo se desprecia (nota 4).</p>	<p>Filtrado 1. El extracto acuoso de la masa fundida puede contener SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>, Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>), MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y Na<sup>+</sup>. Se divide en dos porciones iguales.</p>	
<p>El filtrado 2 puede contener Ba<sup>++</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, (Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Se mezclan en un tubo de ensayo 0,5 cc de este filtrado con 1cc del filtrado 3 y se acidula la mezcla con HNO<sub>3</sub> diluido (véase nota 5).</p> <p>a) No se forma precipitado. Se une todo el filtrado 2 con el filtrado 3 y se opera como se indica para el filtrado 3.</p> <p>b) Se forma precipitado. Se prescinde de esta, pequeña porción para ensayo y en el filtrado 2 se analizan primero los metales del grupo 1 y luego, los demás. Para ahorrar tiempo se unen los mismos precipitados de los grupos formados en los análisis separados de los filtrados 2 y 3 antes de, hacer el, reconocimiento individual de los metales.</p>	<p>Filtrado 3. Se ensayan los metales (nota 5). Si está indicado (véase filtrado 2a), se une con el filtrado 2. Tanto si están unidos como si no lo están, los dos filtrados, se opera de la manera siguiente: Se acidula la solución con HNO<sub>3</sub> y se evapora a sequedad hasta ácido silícico deshidratado. A partir de este punto se procede como en el análisis de un silicato descomponible por HNO<sub>3</sub>.</p>	<p>Filtrado 4. Para el ensayo de ácidos.</p> <p>1ra. porción. Se acidula con HNO<sub>3</sub> y después se añade ligero exceso. Se filtra, si es necesario, y en porciones distintas de este filtrado se ensayan los cloruros, sulfatos y fosfatos.</p> <p>2da porción. Se evapora la solución a sequedad y se ensayan los boratos. Hágase el ensayo a la llama para los boratos o se acidula con HCl y se aplica el ensayo con cúrcuma.</p> <p>3ra porción. Ensáyese el F<sup>-</sup>.</p>

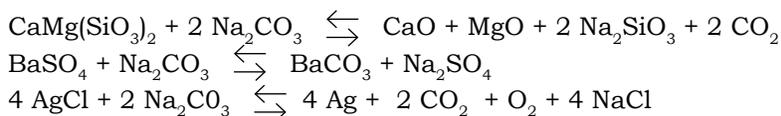
Carbonatos y sulfuros. Estos ácidos se ensayan en porciones distintas (aproximadamente 0,2 g.) de los silicatos primitivos.

Potasio y sodio. Se sigue el método de J. Lawrence Smith, página 400. O bien se hace uso del método del HF, página 390.

#### COMENTARIOS Y NOTAS

##### ACERCA DEL PROCEDIMIENTO

La fusión con carbonato sódico vuelve a los silicatos más básicos y, por tanto, descomponibles por ácidos fuertes. Por fusión con carbonato sódico se transforman la mayor parte de los compuestos inorgánicos; producen generalmente la sal de sodio del ácido, la cual es soluble en agua, y el carbonato del metal. Si éste es inestable a la temperatura de fusión, se forma el óxido o el metal. Las reacciones siguientes son típicas de los cambios que tienen lugar:



El extracto acuoso de la masa fundida es idéntico a la denominada «solución preparada». Por consiguiente, en ella se reconocen los ácidos, en tanto que en el residuo se examinan los metales. Sin embargo, la separación no es completa, debido al carácter anfótero de un determinado número de metales. Así, el As, Sb, Sn, Al, Cr y Mn se pueden encontrar completamente en el extracto acuoso y, por tanto, en una porción de este extracto se han de reconocer estos metales.

Notas:

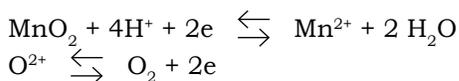
1. Si se emplean porciones de 10 g. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro puro ordinario, acusan generalmente pequeñas cantidades de cloruros, fosfatos y sulfatos, pero estos ácidos, encontrados en cantidades insignificantes, no se han de tener en cuenta.

2. A la fusión se añade un poco de nitrato para oxidar y hacer así más solubles determinados compuestos de cromo y manganeso. Cualquier sulfuro presente, tal como  $\text{FeS}_2$ , es también oxidado a sulfato soluble.

3. Si se sabe que no existen metales que puedan ser reducidos y la fusión se ha realizado en crisol de platino, no es necesario investigar las sustancias incluidas en los paréntesis cuadrados.

4. En este momento el residuo consta generalmente de partículas gruesas del silicato primitivo que ha resistido la acción de descomposición del fundente. Puede también contener algo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SnO}_2$  sin descomponer. A no ser que el residuo sea grande, se puede despreciar, ya que estas sustancias se disuelven suficientemente para dar ensayos adecuados que demuestren su presencia. En ocasiones se obtiene un residuo gelatinoso de  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  resultado de la extracción imperfecta de la masa fundida con agua.

Si existe Mn en grandes cantidades, éste se encontrará en el filtrado y en el residuo. Un residuo pardo es generalmente  $\text{MnO}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el cual es prácticamente insoluble en  $\text{HNO}_3$ . Para disolver éste es preciso que haya un reductor. Se disolverá, por consiguiente, en HCl con un poco de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  o con preferencia en una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ésta actúa como reductor, según se indica en la reacción siguiente:



5. Con el fin de evitar confusiones, no ha de retrasarse un solo instante el poner rótulos a los vasos que contienen respectivamente los filtrados 1, 2 y 3. Una inspección de la composición posible de los filtrados 1 y 2 indica que si se mezclan y la mezcla se hace ácida, se puede formar un precipitado de  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$  y  $\text{PbCl}_2$ . Una mezcla de esta naturaleza que contenga también mucho ácido silícico, requiere un procedimiento más bien largo y pesado para su análisis; por tanto, es mejor evitar su formación. Con este fin se mezcla una pequeña porción para ensayo de unos 0,5 cc del filtrado 2 con 1 cc aproximadamente del filtrado 3 y la mezcla se acidula con  $\text{HNO}_3$ , diluido. Si no se forma precipitado, se pueden unir los dos filtrados y después de eliminar el ácido silícico se reconocen los metales. Sin embargo, si se forma precipitado, los dos filtrados se han de analizar separadamente. Con el fin de ahorrar tiempo, se pueden unir los precipitados producidos por los mismos reactivos de grupos, antes de ensayar sistemáticamente los miembros individuales de cada grupo.

Investigación del titanio, vanadio y litio en los silicatos

TITANIO:

Después de la fusión y extracción con agua de la masa fundida, el titanio queda en forma de  $\text{TiO}_2$  junto con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (etc. El titanio se precipita en el grupo 3 en forma de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , blanco, gelatinoso. Este hidróxido se disuelve, juntamente con los otros precipitados de este grupo, en los ácidos clorhídrico y nítrico. El titanio se separa en forma de  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  al tratar la solución con  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ , y acompaña al Fe y al Al (residuo 2). Al hervirlo con  $\text{NaOH}$ , el  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  queda insoluble, juntamente con el hidróxido férrico, en el residuo 3. Después de disolver este residuo en  $\text{HCl}$ , en una parte de la solución puede investigarse el Ti como sigue:

Si la solución es coloreada (debido al Fe), se añaden 3 cc de ácido sulfúrico concentrado y se evapora hasta que se desprendan humos de  $\text{SO}_3$ . Se diluye con 5 cc de agua y se calienta hasta que la solución sea transparente. Se agrega  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 85 por 100 hasta que el líquido quede

completamente incoloro. Se enfría y se añaden algunos cc de  $H_2O_2$  al 3 por 100. La producción de una coloración amarilla o anaranjada indica la presencia del titanio.

#### VANADIO:

En la fusión con carbonato sódico se forma vanadato ( $VO_4^{2-}$ ) soluble en agua. El vanadio no es precipitado por el sulfuro de hidrógeno ni en solución ácida, ni alcalina. Sin embargo, en este último caso se forma el ion tiovanadato,  $VS_4^{2-}$  de color muy vivo. Si se acidula una solución del tiovanadato se produce un precipitado pardo de  $V_2S_5$ . Por tanto, cuando no hay elementos del grupo 3, al tratar la solución con  $NH_3$  y  $H_2S$  se produce una coloración rojovioleta que indica la presencia del vanadio. No obstante, si hay al mismo tiempo elementos del grupo 3, parte o todo el vanadio será arrastrado por ellos al precipitarlos, por lo que el vanadio debe investigarse tanto en el grupo 3 como en el filtrado de este grupo.

Investigación del vanadio en el grupo 3. En la marcha usual, el vanadio aparecerá junto con el Fe y Al en el residuo 2. Tratado luego este residuo con NaOH (pág. 318), el vanadio se disuelve junto con él Al (filtrado 3). Para reconocer el vanadio en esta solución se trata una parte de la misma con  $H_2S$  durante cinco minutos por lo menos. Se filtra si se ha formado un precipitado; una solución o filtrado de color rojovioleta indica la presencia del V.

Investigación del vanadio en el filtrado del grupo 3. En una cápsula grande se hierve el filtrado del grupo 3 (en la vitrina) hasta que las sales comiencen a cristalizar y se produzcan salpicaduras. Se añaden 20 cc de ácido nítrico concentrado, vertidos por las paredes de la cápsula para reunir en el fondo de la misma la mayor parte de las sales adheridas a ellas. Se evapora a sequedad y se sigue calentando hasta que no se formen humos de sales amónicas. Si el residuo es perfectamente blanco es señal de que no hay vanadio, pero si tiene color rojo o verde puede existir  $V_2O_5$ . Si es coloreado se añaden 20 cc de agua y se calienta hasta que se hayan disuelto las sales. Se añaden luego 2 cc de amoníaco concentrado, se calienta durante algunos minutos, se filtra y se recoge el filtrado en un pequeño vaso. Si se obtiene un residuo, debe disolverse en HCl diluido caliente y hay que guardar la solución para ensayar los metales del grupo 4 y Mg. Se trata el filtrado amoniacal con una corriente rápida de  $H_2S$  durante cinco minutos. Una

coloración roja indica la presencia del V. Se acidula con ácido acético. Si se produce un precipitado pardo es de  $V_2S_5$  y confirma la presencia del vanadio. Se filtra, se desaloja el  $H_2S$  del filtrado por ebullición y se une esta solución con la clorhídrica guardada anteriormente para ensayar el grupo 4 y Mg.

Litio. El litio se encontrará con el sodio y potasio al seguir el tratamiento de los silicatos por el método de J. L. Smith. Este elemento puede ser reconocido por el ensayo a la llama, con un pequeño espectroscopio manual. Da una raya simple de color rojo intenso próxima a la línea amarilla del sodio. El potasio también da una raya simple roja, pero se encuentra mucho más alejada de la raya del sodio. Sin embargo, es mejor comparar el espectro obtenido con el dado por una sal de litio.

(El espectroscopio manual y una solución de LiCl son facilitadas por el instructor).

Investigación de los metales alcalinos n los silicatos insolubles:

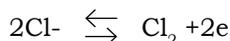
Método de J. Lawrence Smith. En un mortero de ágata se trituran juntos 1 g. de silicato finamente pulverizado con su propio peso de  $NH_4Cl$  sublimado puro, hasta obtener una mezcla uniforme. Se añaden 8 g. de  $CaCO_3$ , exento de álcali y se tritura de nuevo hasta que la mezcla sea perfecta. Se introduce ésta en un crisol de platino de 30 cc que se pone sobre un triángulo de sílice. Se cubre el crisol y se calienta, suavemente al principio y finalmente a la temperatura del rojo oscuro durante unos cuarenta minutos. La mezcla no debe fundir, pero si aglutinarse. El agente activo en este proceso es probablemente el  $CaCl_2$  formado por la reacción entre  $NH_4Cl$  y  $CaCO_3$ . Una vez frío, el crisol se pasa con su contenido a una cápsula, se trata con unos 50 cc de agua y se calienta ésta a ebullición. Si queda algún gránulo sólido, se pulveriza en un mortero, se vuelve a la cápsula y se hierve de nuevo hasta desintegración completa. Se deja la mezcla en reposo aproximadamente una hora, agitando de vez en cuando; entonces se filtra y el residuo se lava varias veces con agua caliente; se unen las aguas de lavado con el filtrado; el residuo se desprecia. La operación inmediata tiene por objeto la eliminación del calcio. Esta se lleva a cabo, si el líquido filtrado se hace alcalino con amoníaco, se calienta y se añaden 10 cc de  $(NH_4)_2CO_3$  y 2 cc de  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Se agita fuertemente, durante un minuto más o menos, y se filtra. Después se evapora a sequedad el líquido filtrado contenido

en una cápsula y el residuo se calienta por debajo de la temperatura del rojo hasta que se volatilicen todas las sales amónicas. En el residuo se ensayan entonces de la manera corriente el, K y Na.

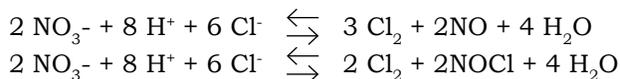
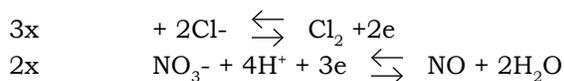
### Ácidos del grupo II. Grupo del cloruro cloruros:

El cloruro de hidrogeno es un gas incoloro, de olor irritante. Produce humos en aire húmedo y es muy soluble en agua (451 volúmenes de HCl se disuelven en un volumen de agua de 18°). La solución acuosa se denomina ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico comercial tiene la densidad 1,19 y contiene aproximadamente 37 por 100 de gas HCl; por consiguiente, es aproximadamente 12M. La figura 23 indica la relación entre el punto de ebullición del HCl y su concentración. A la presión de una atmosfera, la mezcla de punto de ebullición constante tiene 20,24 por 100 y hierve 100°. Si se hierve una solución más concentrada de 20,24 por 100, pierde más rápidamente HCl que agua, hasta que se reduce la concentración de la solución a 20,24 por 100, en cuyo momento lo que destila permanece invariable. Por el contrario, si se hierve una solución de concentración menor que 20, 24 por 100, destila más agua que HCl hasta que se alcanza la mezcla de 20,24 por 100 d ebullición constante. Otros muchos ácidos, tales con HBr y HNO<sub>3</sub>, se comportan de manera semejante.

El ácido clorhídrico es un electrolito fuerte, porque cuando se trata con agua está completamente ionizado en H<sup>3</sup>O<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>. Si se trata con oxidantes energético, tales como MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> concentrado son oxidados a cloro.



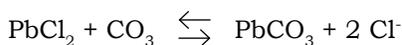
Con HNO<sub>3</sub> concentrado, a la vez que cloro, se forma también algo de cloruro de nitroso NOCl.



La mezcla de HCl y HNO<sub>3</sub> se denomina agua regia y es un disolvente eficaz de oro y del platino, así como de los sulfuros que no se disuelven en HNO<sub>3</sub> solo. El ion Cl<sup>-</sup> no aumenta, como pudiera suponerse, el potencial de oxidación del HNO<sub>3</sub>, sino que aumenta el potencial de reducción de los metales nobles.

Todos los cloruros metálicos son nobles en agua, a excepción de AgCl, H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuCl, SbOCl, BiOCl y PbCl<sub>2</sub>. La solubilidad de los cloruros escasamente solubles en agua se puede reducir por la presencia de iones cloruros (efecto del ion común), pero si estos se hallan en gran exceso, la solubilidad aumenta, debido a la formación de un ion complejo. Si a una solución acuosa de NaCl o de BaCl<sub>2</sub> se añade un poco de HCl concentrado, se forma un precipitado de NaCl o de BaCl<sub>2</sub>. El resultado es debido al efecto de deshidratación del ácido clorhídrico concentrado. Este, al eliminar algo de agua para formar varios hidratos, concentra la solución más allá del punto de saturación del BaCl<sub>2</sub>. Por consiguiente, la solución se hace sobresaturada con respecto al BaCl<sub>2</sub> o al NaCl, y por esta razón tiene lugar la precipitación. La reacción no es diferente del caso en el que se desprende HCl gaseoso cuando una solución acuosa saturada de HCl se trata con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

El cloruro estannico, anhídrido SnCl<sub>4</sub>, y el pentacloruro de antimonio son líquidos. El cloruro de bismuto y el tricloruro de antimonio requieren la presencia de ácido libre para mantenerlos en solución. Determinados cloruros, cuando se calientan sus hidratos o cuando se evaporan sus soluciones acuosas, se vuelven básicos. A esta clase pertenecen el AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub>. A excepción del AgCl, todos los cloruros se pueden transformar por ebullición con una solución concentrada de NaCO<sub>3</sub>.

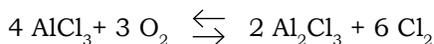


Para transformar el AgCl es necesario fundirlo con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Como quiera que el Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y el óxido sean inestables a la temperatura de fusión, se obtiene plata metálica. Tratada la masa fundida con agua, el líquido filtrado contiene el ion cloruro junto con exceso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Todos los cloruros metálicos solubles están muy ionizados en solución acuosa a excepción de  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{CdCl}_2$ .

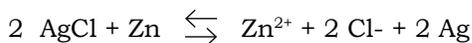
La mayor parte de los cloruros metálicos calentados fuertemente al aire funden sin alteraciones y si la temperatura es suficientemente elevada, se volatizan. Por calcinación los cloruros metálicos trivalentes, tales como  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{FeCl}_3$ , producen el óxido, con desprendimiento del halógeno.



Reacción de los iones cloruros:

1. El nitrato de plata en soluciones nítricas con  $\text{Cl}^-$  da un precipitado blanco de  $\text{AgCl}$ , solubles en amoníaco, cianuro potásico y tiosulfato sódico. Las reacciones pueden verse en reacción 1, en Plata.

Para reconocer el ion cloruro el en  $\text{AgCl}$ , se le transforma por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (véase arriba) o se le puede tratar con 10 cc., de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido y 1g de zinc granular (20 mallas) y la acción se deja que tenga lugar, agitación con frecuencia, durante 10 o 15 minutos. Si se filtra la mezcla, el líquido filtrado contiene los iones cloruro.

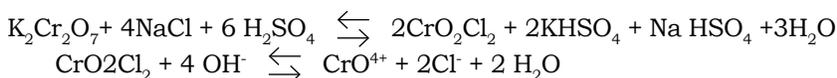
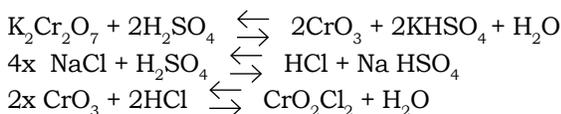


Para reconocer los cloruros en el  $\text{FeSO}_4$ , es conveniente acidular fuertemente la solución con  $\text{HNO}_3$ , a causa de la acción reductora del  $\text{Fe}^{2+}$  sobre el  $\text{Ag}^+$ ; o también se puede primeramente transformar el  $\text{FeSO}_4$  hirviéndolo con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el líquido filtrado después de acidular con  $\text{HNO}_3$  se puede reconocer el  $\text{Cl}^-$  con  $\text{AgNO}_3$ .

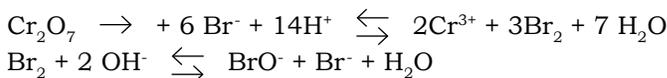
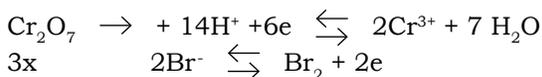


2. El acetato de plomo o el nitrato mercurioso producen respectivamente un precipitado de  $\text{PbCl}_2$  o de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Aun con una solución concentrada de  $\text{HgCl}_2$  el acetato de plomo no da precipitado de  $\text{PbCl}_2$ . Este de hecho se puede explicar por el pequeño grado de ionización de  $\text{HgCl}_2$ , a consecuencia de lo cual su solución suministra una concentración de iones  $\text{Cl}^-$  más pequeña que la que proporciona la solución saturada de  $\text{PbCl}_2$ .

3. Ensayo del cloruro de cromilo<sup>1</sup>. Este ensayo no debe hacerse, a menos que se haya demostrado la ausencia de cloratos, porque de otra manera existe el peligro de que se forme  $\text{ClO}_2$  explosivo<sup>2</sup>. Si se pulveriza un cloruro seco con la mitad de su peso de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y se trata la mezcla en un Erlenmeyer seco de 10cc en un matraz de destilación pequeño con suficiente ácido sulfúrico concentrado para formar una pasta y entonces se calienta suavemente la mezcla, se desprenden vapores rojo parduzco de cloruro de cromilo,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , que se condensan en un líquido del mismo color<sup>3</sup>. Si los vapores se recogen en un recipiente con un poco de solución de sosa caustica, esta adquiere un color amarillo, debido a la formación de  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



Los bromuro y yoduros no forman los correspondientes compuestos de cromo, sino que se oxidan y quedan los halógenos libres y al ser absorbidos esto por la sosa caustica producen soluciones incoloras. Por consiguiente, este ensayo se puede utilizar para investigar los cloruros en mezclas con bromuros y yoduros. Las reacciones que tienen lugar con los bromuros son:

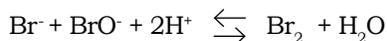


<sup>1</sup> Este ensayo no puede hacerse directamente para las mezclas complejas porque hay muchas incompatibilidades, por ejemplo,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_2^{4-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3^{3-}$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{F}^-$ .

<sup>2</sup> Si hay cloratos, se pueden ensayar los cloruros en la solución de la manera siguiente: se acidulan 10 cc de la solución preparada con  $\text{HNO}_3$  diluido y se añade  $\text{AgNO}_3$  hasta precipitación completa. Se filtra, se lava el precipitado y se trata con  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  diluido, como se indica anteriormente en reacción 1. Al cabo de unos 15 minutos se separa por filtración la plata y se evapora a sequedad el líquido filtrado. En el residuo se pueden reconocer entonces los cloruros por el ensayo del cloruro de cromilo.

<sup>3</sup> El cloruro de cromilo es un líquido rojizo que hierve a  $116^\circ$ .

Con los yoduros ocurren precisamente reacciones semejantes. La mezcla reaccionante se ha de calentar suavemente y con cuidado, con el fin de evitar que pueda ser arrastrado mecánicamente a la solución de  $\text{NaOH}_4$  algo del líquido contenido en el matraz. Se puede confirmar la presencia del cromato en el destilado cuando se acidula la solución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido y se hierve la mezcla hasta que se ha eliminado todo el  $\text{Br}_2$  y el  $\text{I}_2$ .

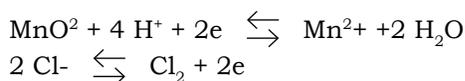


Una vez bien fría la solución, se puede reconocer en ella el  $\text{CrO}_4^{2-}$  por el ensayo del peróxido-éter. Un color azul prueba la presencia de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , e indirectamente se demuestra que se halla también el cloruro o el fluoruro 5 en la mezcla primitiva, puesto que de no haber cloruros o fluoruros no se han de ver podido formar compuestos volátiles con cromo. Para absorber el  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  no debe emplearse el amoníaco a causa del peligro que existe de que se formen compuestos de nitrógenos explosivos si existen también yoduros.

Los cloruros de mercurio no se pueden transformar por el ácido sulfúrico y, por tanto, no dan esta reacción. Los cloruros de Pb, Ag, Sb y Sn se transforman muy lentamente y producen solo reacciones débiles. Los nitratos y nitritos dificultan la formación del cloruro del cromilo.

4. El ácido sulfúrico concentrado<sup>6</sup> añadido a un cloruro seco y hervido la mezcla, origina un desprendimiento de HCl. El ácido sulfúrico concentrado, si bien es más débil que el clorhídrico, es menos volátil, y por tanto tiene lugar la reacción anterior.

5. Oxidación del ion cloruro a cloro. Los oxidantes energéticos, tales como  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaBiO}_3$  y los dióxidos de los metales pesados, tales como  $\text{MnO}_2$  y  $\text{PbO}_2$ , oxidan el ion cloruro a cloro, en solución acida.

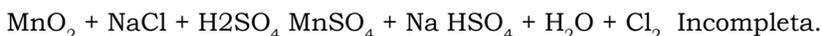


<sup>4</sup> Al hacer este ensayo se ha de emplear una vasija de seguridad o el extremo del tubo de salida se ha de colocar un poco de enzima de la superficie de la solución de NaOH.

<sup>5</sup> El fluoruro de cromilo,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , es un líquido rojo volátil, y se forma cuando se trata un fluoruro con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y ácido sulfúrico conc. Análogamente al cloruro correspondiente tratado con agua o solución de sosa caustica, se descompone. Si la cantidad de F- es inferior a 30mg., no dificulta en ensayo de Cl-.

<sup>6</sup> Este ensayo no debe hacerse sino en ausencia de cloratos.

6. El ácido sulfúrico concentrado y en  $\text{MnO}_2$ <sup>7</sup> añadidos a un cloruro seco y calentada a mezcla, producen desprendimiento de cloro. Este se puede reconocer por su color verde amarillento y olor característico, así como su aptitud para colorear en azul un trozo de papel de KI- almidón.

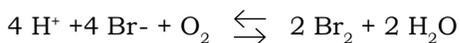
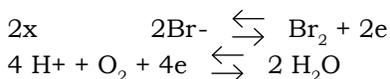


$\text{Mn}^{+4} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2}$ , ganancia de  $2e$ ;  $\text{Cl}^{-1} \rightleftharpoons \text{Cl}^0$ , pérdida de  $1e$ ; por tanto,  $2\text{Cl}^{-1} = 1 \text{ Mn}$ . Está claro que se necesitan  $3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  y que se forman  $2 \text{ H}_2\text{O}$ . Por tanto, la reacción completa que resulta es



#### BROMUROS:

El bromuro de hidrogeno. HBr, es un gas incoloro, que posee un olor irritante. Produce humos al aire húmedo y es muy soluble en agua: 100 g. de agua a  $20^\circ$  disuelven 199 g. de HBr. La solución acuosa se denomina ácido bromhídrico. La mezcla de punto de ebullición constante contiene 48 por 100 de HBr y hierve a  $126^\circ$  a la presión e una atmosfera. Con los ácidos más concentrados resulta pérdida de HBr y con los más diluidos perdida de  $\text{H}_2\text{O}$  hasta que se alcanza la solución del 48 por 100, en cuyo momento el ácido destila sin alteración. El ácido bromhídrico en solución acuosa es un ácido fuerte porque está completamente ionizado en  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$ . No están estables como el HCl, pero lo es más que el ácido yodhídrico. Recién reparada la solución es incolora completamente, pero expuesta a la luz se oxida con separación de bromo y este comunica color amarillo a la solución



Por su solubilidad, los bromuros se parecen mucho a los cloruros. Son todos solubles en agua, a excepción de  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CuBr}$  y  $\text{PbBr}_2$ . Los bromuros insolubles son, por regla general, mas insolubles que los

<sup>7</sup> Este ensayo no debe hacerse sino en ausencia de cloratos.

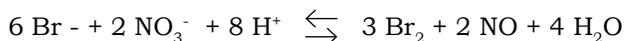
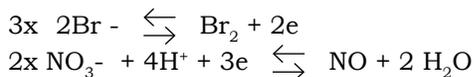
cloruros correspondientes. Con excepción del AgBr, todos los bromuros insolubles se transforman al hervirlos con una solución concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El AgBr, análogamente al AgCl, se puede transformar, bien por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o con Zn y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por calcinación los bromuros se comportan de manera semejante a los cloruros.

Reacciones de los iones bromuros:

1. El nitrato de plata produce un precipitado blanco amarillento de bromuro de plata, que se vuelve gris expuesto a la luz. Es insoluble en ácido nítrico diluido, pero se disuelve fácilmente en cianuro potásico y tiosulfato sódico. El amoniaco devuelve también el AgBr, si bien menos fácilmente que el AgCl. El bromuro de plata se puede calentar fuertemente sin sufrir descomposición. En este aspecto se parece al cloruro y al yoduro de plata, pero difiere del AgCN,  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  y AgCNS, que se descomponen al calcinarlo. El AgBr se puede transformar por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o con Zn y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Experimentalmente<sup>8</sup> se demuestra que el AgBr se puede transformar hasta un 20 por 100 hirviendolo con una solución al 5 por 100 de NaCl (distinción del AgI). Por medio de esta reacción se puede reconocer la presencia del  $\text{Br}^-$  en una mezcla de AgI y de AgBr. El tiocianato de plata también es transformado. La presencia de  $\text{CNS}^-$  en el líquido filtrado estorba para el reconocimiento del  $\text{Br}^-$ , pero se puede eliminar por medio de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_3$ <sup>9</sup>.

2. El ácido nítrico cuando esta medianamente concentrado y caliente oxida a todos los bromuros, excepto al AgBr, y da bromo.



El ensayo<sup>10</sup> basado en esta reacción se hace como sigue: En un tubo de ensayo se ponen 3cc de la solución que se ha de ensayar y 3cc de ácido nítrico concentrado. Se sumerge el tubo en agua hirviendo durante 2 minutos y después se enfría en agua hasta la temperatura

<sup>8</sup> Curtman y Leikind, Chem. New, 140 (1930), 337

<sup>9</sup> Curtman y Wikoff, J.A.C.S., 37, 298.

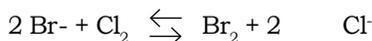
<sup>10</sup> Curtman y Schneiderman, Rec. de trav., 54 (1985), 158.

ordinaria. Se pasa la solución a un frasco de 15cc con tapón esmerilado se añade 1cc de  $\text{CCl}_4$ , se ajusta bien el tapón y se agita fuertemente. Se pasa luego la mezcla a un tubo de ensayo y se deja en reposo. Si el  $\text{CCl}_4$  tiene color amarillo o pardo es prueba de la presencia del  $\text{Br}^-$ .

Notas. (1). La mezcla reaccionante no debe agitarse, en un tubo de ensayo tapado con el dedo o un corcho por que el ácido nítrico es corrosivo. Con este método puede reconocerse con seguridad la presencia hasta de 0,5 mg., de  $\text{Br}^-$ . Los yoduros dan fácilmente la misma reacción y la experiencia demuestra que también en las condiciones seguidas para hacer el ensayo cantidades moderadoras de  $\text{CNS}^-$  dan una coloración débilmente amarilla al  $\text{CCl}_4$ . Por tanto, es preciso eliminar los yoduros y tiocianatos antes de hacer el ensayo.

(2) El ácido nítrico es un oxidante más adecuado que el permanganato potásico porque este último comunica coloración al líquido disolvente del bromo y además produce un precipitado pardo de  $\text{MnO}_2$ . Parte de este último compuesto es retenido por el tetracloruro de carbonato al agitar la mezcla y puede inducir a error, especialmente cuando la cantidad de  $\text{Br}^-$  en el problema es pequeña.

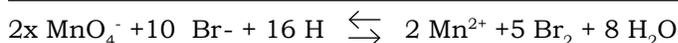
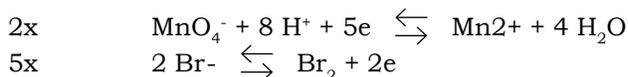
3. El agua de cloro oxida el ion bromuro a bromo



El ensayo basado en esta reacción se lleva a cabo de la manera siguiente: En un tubo de ensayo se acidulan 5cc de la solución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HCl}$  diluidos, se añaden 2cc de tetracloruro de carbono y varias gotas de agua de cloro recién preparada y se agita la mezcla. Si hay bromuro la capa de  $\text{CCl}_4$  adquiere un color pardo o amarillo rojizo según la cantidad de bromuro existente. Este ensayo no se puede aplicar en presencia de yoduros, porque estos se oxidan también a yodo, el cual se devuelve en la capa de  $\text{CCl}_4$  y la colorea de violeta. La razón de repartición del bromo en el agua y el tetracloruro de carbono a  $25^\circ$  es 23; por consiguiente, en el momento que se ha alcanzado el equilibrio, la concentración del bromo en la capa de  $\text{CCl}_4$  será 23 veces la de la capa de agua<sup>11</sup>. Al hacerse este ensayo, el agua de cloro se ha añadir gota a gota y agitar la mezcla después de cada adición. Ha de evitarse exceso de reactivo, porque puede formarse cloruro de bromo,  $\text{BrCl}$ , incoloro.

<sup>11</sup> El valor de la razón para el yodo en las mismas condiciones es 85. Por tanto, el ensayo del yoduro es más sensible que el bromuro.

4. El permanganato potásico añadido a la solución de un bromuro acidulado con ácido sulfúrico diluido oxida el bromuro a bromo.



El bromo se puede reconocer por extracción con tetracloruro de carbono (procedimiento y discusión, véase en la reacción anterior 2). El CNS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, y estorban en reacciones 2,3 y 4<sup>12</sup>.

5. El dicromato potásico añadido a la solución de un bromuro acidulado con ácido sulfúrico diluido en frío no deja el bromo en libertad (distinción de yoduro).

6. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado<sup>13</sup> añadido a un bromuro sólido y calentado la mezcla, hace que quede en libertad una mezcla de ácido y bromo (distinción del cloruro).

7. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y MnO<sub>2</sub><sup>14</sup> calentado un bromuro sólido con una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y MnO<sub>2</sub>, se oxida con desprendimiento de bromo, y este último se reconoce por su olor y color característico. La reacción es semejante a la dada en reacción 6 en Cloruros.

8. El nitrito potásico en soluciones aciduladas con ácido sulfúrico diluido no oxida los bromuros a bromo (distinción del yoduro)

#### YODUROS:

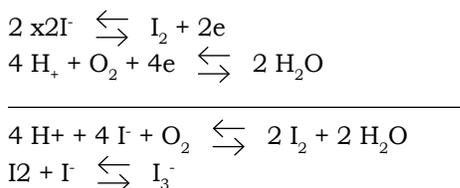
El yoduro de hidrogeno es un gas incoloro, de olor irritante. Produce humos al aire húmedo y es muy soluble en agua. Un volumen de agua a 10° disuelve 425 volúmenes de HI. La solución acuosa se denomina ácido yodhídrico. La mezcla de punto de ebullición constante contiene 57 por 100 de HI y hierve a 127°, a 760 mm. Por ebullición las soluciones más diluidas se concentran más, y viceversa, hasta que se alcanza la concentración de 57 por 100, en cuyo momento la solución destila sin variar la concentración.

<sup>12</sup> Curtman y Wikoff, J.A.C.S., 37, 298.

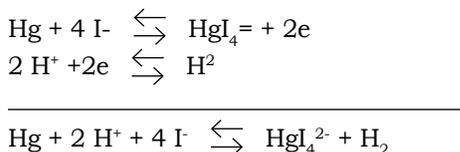
<sup>13</sup> Este ensayo no puede aplicarse a mezclas con cloratos

<sup>14</sup> Este ensayo no puede aplicarse a mezclas con cloratos

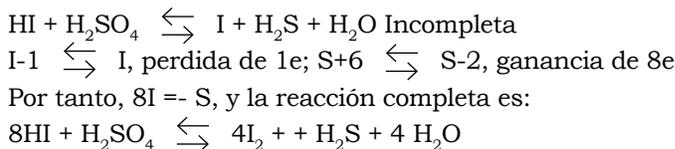
El ácido yodhídrico pertenece a la clase de ácidos fuertes. Es menos estable que el HBr. Recién preparado, es incoloro, pero dejado en contacto del aire se vuelve pardo, debido a su oxidación; el  $I_2$  que queda en libertad se combina con el  $I_3^-$  de color pardo.



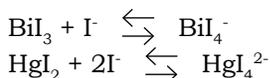
Aunque el mercurio está mucho más bajo que el hidrogeno en la serie de f.e.m., se disuelve en ácido yodhídrico, debido a la formación del ion complejo  $HgI_4^-$ , muy estable



El ácido yodhídrico, es menos estable que el HBr, y se oxida fácilmente, por cuya razón se emplea con frecuencia como reductor. Si se trata un yoduro solido con  $H_2SO_4$ , se obtiene muy poco HI, debido a que como este es un reductor activo, reduce el  $H_2SO_4$ , con formación de  $SO_2$ , S y  $H_2S$ .



Todos los yoduros son solubles en agua, a excepción de los de plata, mercurio (ico y oso), plomo, cobre (oso) y bismuto ( $BiI_3$  y  $BiOI$ ). Muchos de los yoduros insolubles se disuelven en exceso de yoduro alcalino para formar aniones complejos; por ejemplo



Los yoduros insolubles, con excepción del AgI, se pueden transformar si se hierve con solución de  $\text{NaCO}_3$ . El yoduro de plata, análogamente al AgCl y AgBr, se puede transformar por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o tratado con Zn y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los yoduros alcalinos calentados fuertemente en el aire, se funde sin descomposición apreciable. Casi todos los demás yoduros por calcinación se transforman en óxidos metálicos, con desprendimiento de vapor de yodo.

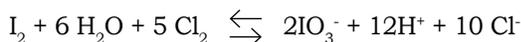
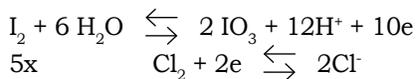
Reacciones de los iones yoduro:

1. El nitrato de plata produce un precipitado amorfo amarillo de AgI, insoluble en ácido nítrico y en amoníaco, pero fácilmente solubles en soluciones de cianuro potásico y tiosulfato sódico. Análogamente al AgCl y AgBr, el yoduro de plata se puede calentar fuertemente sin sufrir descomposición apreciable. Se puede descomponer por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o por tratamiento con Zn y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No se transforma al hervirlo con solución de NaCl M (diferencia con el AgBr y AgCNS).

2. El agua de cloro oxida fácilmente el ion yoduro a yodo



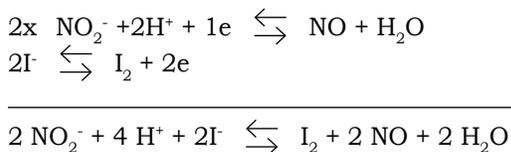
El yodo que queda en libertad se puede reconocer por extracción con un poco de tetracloruro de carbono, que adquiere un color violeta rojizo. El yodo libre se puede identificar también por el compuesto azul característico que forma con el engrudo de almidón. En agua de cloro se ha de añadir gota a gota y la mezcla se ha de agitar después de cada adición. Ha de evitarse exceso de reactivo, porque de otra manera el yodo libre se oxida a ácido yódico incoloro,  $\text{HIO}_3$ .



La presencia de cianuros impide que quede libre el yodo por la acción del agua de cloro,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  Y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Esta dificultad se puede salvar si se eliminan los cianuros mediante precipitación con  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ <sup>15</sup>.

<sup>15</sup> Cutman yKautman, J.A.C.S., 40, 914

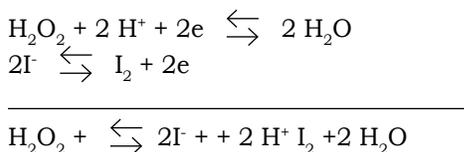
3. El nitrito potásico en soluciones aciduladas con ácido sulfúrico diluido oxida el ion yoduro a yodo (distinción de cloruros y bromuros)



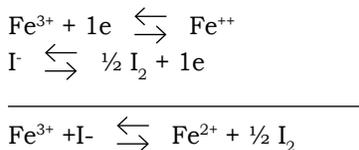
El yodo que queda en libertad se puede reconocer por la coloración violetarrojiza del tetracloruro de carbono o la azul del engrudo de almidón. La reacción es muy sensible. Para conseguir con el engrudo de almidón un bello color azul la solución es concentrada, se forma un precipitado casi negro.

Como oxidante del ion yoduro se prefiere el nitrito potásico al agua de cloro, porque el exceso de reactivo no da lugar a la oxidación del yodo a ácido yódico.

4. El peróxido de hidrogeno se oxida también la solución del ion yoduro acidulada con ácido sulfúrico diluido a yodo (distinción de los bromuros, a no ser que estos se encuentren en solución medianamente concentrada).



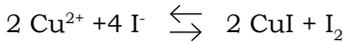
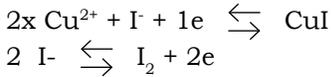
5. Las sales férricas añadidas a una solución de un yoduro acidulada con ácido sulfúrico diluido ponen en libertad al yodo (distinción de los bromuros).



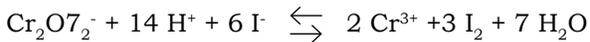
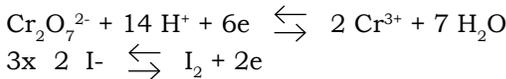
Los tiocianatos no estorban en esta reacción evidentemente porque la constante de equilibrio que regula la formación y disociación de  $\text{Fe}(\text{CNS})_6^-$  es muchísimo mayor que la que determina la reacción rédox

entre  $\text{Fe}^{+++}$  y  $\text{I}^-$ . O, dicho de otro modo la reacción redox en equilibrio produce una concentración de  $\text{Fe}^{+++}$  inferior a la reacción del tiocianato férrico.

6. Las sales de cobre son reducidas con precipitación de yoduro cuproso y oxidación de la mitad del yoduro a yodo.

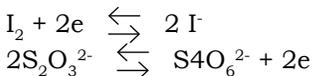


7. El dicromato potásico al actuar sobre una solución de un yoduro acidulada con ácido sulfúrico oxida fácilmente, en frío, el yoduro a yodo (distinción de bromuros).

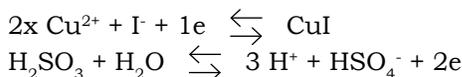


8. El permanganato potásico oxida también los yoduros en soluciones aciduladas con ácido sulfúrico diluido. La reacción es precisamente semejante a la dada en reacción núm. 4 en bromuros en esta reacción y en otras semejantes los cianuros estorban.

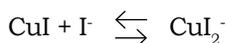
El yodo que queda en libertad en las reacciones 2-3 se puede decir por adición de una solución de tiosulfato sódico. Este se oxida a tetratiónato sódico.



9. Sulfato cuproso una solución de sulfato de cobre y un agente reductor, tal como el ácido sulfuroso o sulfato ferroso dan un precipitado casi blanco de  $\text{CuI}$  (distinción y métodos separación de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ ).



El yoduro cuproso es prácticamente insoluble en agua (0,004 g en un litro 18°), pero se disuelve en amoníaco, cianuro potásico y yoduro alcalino, con formación de iones complejos.

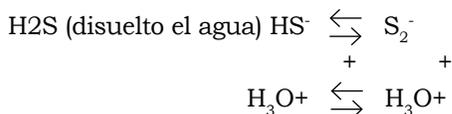


10. El ácido sulfúrico concentrado aun en frío descompone los yoduros sólidos. Se forma muy poco HI, debido a sus fuertes propiedades reductoras. Los productos de la reducción  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , S y  $\text{H}_2\text{S}$ .

11.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y  $\text{MnO}_2$  si se trata un yoduro sólido con una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y  $\text{MnO}_2$ , se desprende yodo si se calienta la mezcla el yodo se desprende en forma de vapor de color violeta característico. La reacción es semejante aquellas en que queda en libertad cloro y bromo por los mismos reactivos. El yoduro de plata da también esta reacción.

#### SULFUROS:

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, de olor característico desagradable. Es algo soluble en agua. En un volumen de agua a 20° y a la presión de una atmósfera se disuelven 2,9 volúmenes del gas. La solución acuosa tiene el olor del gas y actúa como ácido di básico débil. Una gran parte del gas disuelto no está ionizado. En una solución de  $\text{H}_2\text{S}$  el equilibrio se puede representar de la manera siguiente:



Las constantes de la ionización primaria y secundaria son:

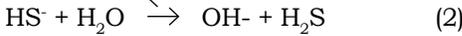
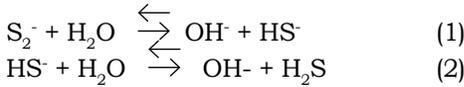
$$K_1 = 9 \times 10^{-3} \text{ y } K_2 = 1,2 \times 10^{-15}$$

---

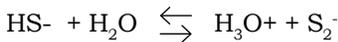
<sup>16</sup> Este ensayo no debe hacerse en mezclas, a menos que se sepa que en las mismas no hay cloratos

A la temperatura ambiente y a la presión ordinaria la solución acuosa saturada del gas es a próximamente 0,1 M o bien 0,2 N.

Debido a la debilidad del  $\text{H}_2\text{S}$  como ácido, sus sales normales y acidas solubles se hidrolizan cuando se disuelven en agua.



$K_2$  constate del a ionización secundaria, determina el grado de la hidrolisis de (1) <sup>17</sup>, en tanto que  $K_1$ , contrastante de la ionización primaria, regula la hidrolisis de (2). Puesto que  $K_2$  es muchísimo más pequeña que  $K_1$ , la reacción (2). La gran disparidad de las constantes está indicada por las enormes diferencias en el grado con que se hidrolizan las sales normales y las acidas porque en una solución normal de  $\text{Na}_2\text{S}$  la hidrólisis del 90% en tanto que en la de  $\text{NaHS}$ , es solamente del 0,03 por 100. Además de sufrir la hidrólisis como en (2) El ion  $\text{HS}^-$  se ioniza también de la manera siguiente:



La reacción última tiende a volver la solución ácida, pero como la solución restante es alcalina, la conclusión evidente es que la reacción (2) se verifica en mayor grado que la reacción (3).

Casi todos sulfuros calentados en tubo cerrado fuera del contacto del aire permanecen inalterados. Sin embargo, hay un número importante de excepciones; por ejemplo, el sulfuro sódico y el sulfuro de antimonio se funden, los sulfuros de mercurio de arsénico se subliman, mientras que el sulfuro mercúrico se vuelve negro. El  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{CuS}$  desprenden parte de su azufre y se convierte respectivamente en  $\text{SnS}$ ,  $\text{FeS}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Todos los sulfuros calentados con suficiente cantidad de aire se oxidan, bien a sulfatos o a óxido y dióxido de azufre. Los sulfuros que no se disuelven en ácido se pueden transformar por fusión con hidróxido sódico en un crisol de níquel. Si se coloca la masa fundida sobre una moneda de plata y se humedece con un poco de agua, se forma una mancha negra de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

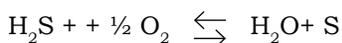
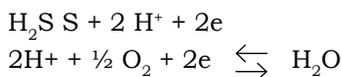
<sup>17</sup> Porque en (1) la reacción es  $\text{S}^- + \text{H}^+$  (del agua)  $\text{HS}^-$  y para esta reacción

Tanto los sulfuros alcalinos como los polisulfuros y los sulfuros ácidos de los metales alcalinotérreos son solubles en agua. Los sulfuros normales de Ba, Sr y Ca son solo ligeramente solubles pero por hidrólisis se transforman lentamente en los sulfuros ácidos, que son bastantes solubles en agua.



Los sulfuros de Mg, Al y Cr se hidrolizan completamente por el agua, debido a que los hidróxidos son muchos más insolubles que los sulfuros correspondientes. Todos los otros sulfuros son insolubles en agua. Los sulfuros de Fe, Mn, Zn se descomponen por HCl diluido, mientras los DE Ni, Co, Cd, Pb, Sn (ico) y Sb son solubles en HCl concentrado. De los demás sulfuros insolubles en agua, algunos, tales como CuS y Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, se disuelven en ácido nítrico y todos se disuelven en agua regia.

La solución acuosa H<sub>2</sub>S, expuesta al aire, se enturbia por oxidación del ion sulfuro a azufre.



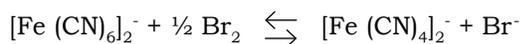
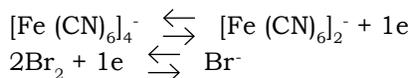
Es, por esa razón de oxidarse fácilmente el ion S, por lo que el H<sub>2</sub>S es un reductor activo. La oxidación de H<sub>2</sub>S por determinados oxidantes, tales como ácido nítrico, halógenos, permanganato, dicromato potásico y sales férricas pueden verse en la página 299.

#### FERROCIANUROS:

Si una solución acuosa concentrada de ferrocianuro potásico se trata con HCl conc., se forma un precipitado cristalino, blanco, de ácido ferrocianhídrico, H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. El precipitado tratado con agua se disuelve fácilmente y da una solución con reacción ácida fuerte. El ácido sólido y su solución acuosa no son estables; expuestos al aire, se descomponen, con formación de un compuesto azul. Con las bases el ácido forma sales denominadas ferrocianuros, que son más estables que el ácido.

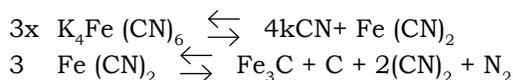
Todos los ferrocianuros son insoluble en agua, a excepción de los que forman los metales alcalinos y alcalinotérreos, las sales dobles alcalinas de estos últimos, tal como  $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3$ , son también insolubles.

Los ferrocianuros en solución acida se oxidan fácilmente a ferrocianuros por algunos oxidantes.



Son reductores y reducen el permanganato potásico en solución acida.

Por calcinación, los ferrocianuros se descomponen primero en cianuros sencillos, los cuales después se descomponen de la manera descrita en cianuros. Así, si se calienta el ferrocianuro potásico anhidro, se obtiene un residuo consistente en una mezcla de carburo de hierro, carbón y cianuro potásico a la vez que se desprenden cianógeno y nitrógeno.



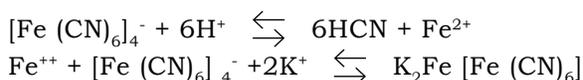
Si se calienta la sal hidratada, se desprenderá HCN,  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ . Los dos últimos resultan de la hidrólisis de parte del HCN por el agua de hidratación.

Tanto el ion ferricianuro como el ferricniano son muy estables en el sentido de que prácticamente no producen ion ferroso y férrico simple. El ferrocianuro es el más estable de los dos.

Reacciones de los iones ferrocianuro:

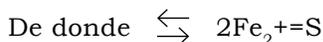
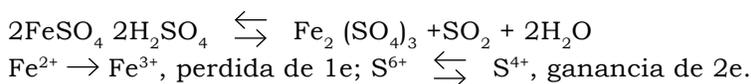
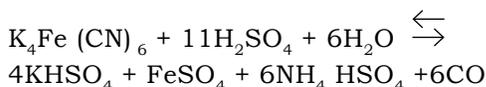
1. El ácido sulfúrico diluido, en frío no descompone las soluciones de ferrocianuro. Sin embargo, si se hierve la mezcla acida (aun como ácido acético), tiene lugar a una descomposición parcial de ferrocianuro, con desprendimiento de HCN y formación de  $\text{Fe}^{++}$ . Este se combina entonces

con algo de ferrocianuro no descompuesto y los iones potasio para producir un precipitado de  $K_2 Fe (CN)_6$ , el cual gradualmente se oxida a azul de Prusia.

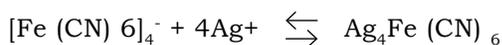


Si se acidula con ácido acético una solución de  $K_4 Fe (CN)_6$  y después se alcaliniza con  $NH_3$  y esta solución alcalina se hierve hasta eliminación de todo el  $NH_3$  se forma un precipitado el cual resulta de la descomposición del ácido ferrocianuro inestable cromado en la hidrólisis del  $(NH_4)_4 Fe (CN)_6$ .

2. Ácido sulfúrico concentrado. Todos los ferrocianuros se pueden descomponer completamente por un tratamiento prolongado con ácido sulfúrico concentrado hirviente. En la serie de reacciones que tiene lugar, todo el nitrógeno se convierte en bisulfato amónico. El carbono en monóxido de carbono y los metales K y Fe en bisulfatos. También se obtiene algo de  $SO$ , debido a la reducción de ácido sulfúrico por algo de  $FeSO_4$ .



3. El nitrato de plata produce un precipitado blanco de ferrocianuro de plata, insoluble en ácido nítrico diluido y en amoníaco, pero fácilmente soluble en solución de cianuro potásico.



El precipitado al tratarlo con ácido nítrico concentrado se vuelve pardorrojizo, debido a que se oxida al ferricianuro correspondiente. Este es fácilmente soluble en  $NH_3$ . Por calcinación, ferrocianuro

de plata se descompone (distinción de los haluros de plata), con separación de plata y desprendimiento de nitrógeno y cianógeno.



4. El nitrato de cobalto. Añadido en exceso, produce un precipitado verde grisáceo de  $\text{Co}_2\text{Fe (CN)}_6(\text{H}_2\text{O})_4$  insoluble en ácido clorhídrico y ácido acético diluidos.

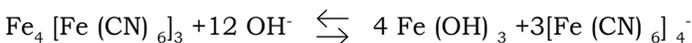
5. Las sales férricas, con soluciones neutras o ligeramente ácidas, producen un precipitado de azul de Prusia. Para las propiedades del precipitado véase reacción 5 en Hierro férrico.

Experimentalmente se demuestra que en la formación del  $\text{Fe [Fe (CN)}_6]_3$  se requiere una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  más pequeña que la necesaria para formar  $\text{Fe (CNS)}_6$ ; por tanto, se forma primero aquel. Si se añade en exceso de  $\text{Fe}^{3+}$ , las dos reacciones pueden tener lugar. En la mezcla azul se puede identificar el  $\text{Fe (CNS)}_6$ , bien extrayéndolo con éter o agitándolo un poco de asbesto dentro de la mezcla (para facilitar la filtración) y separar por filtración el azul de Prusia.

6. El nitrato de torio, con soluciones de ferrocianuro aciduladas con HCL diluido un precipitado blanco de ferrocianuro de torio,  $\text{ThFe (CN)}_6$  (distinción de ferricianuro y tiocianato). Al filtrar el precipitado se ha añadido primeramente algo de asbesto o acelerador Fisher.

Browning y Palmer 1) emplean esta reacción para separar los ferrocianuros de los ferricianuros y tiocianatos. Después de separar por filtración el precipitado de torio, el líquido filtrado se trata con una solución de cadmio, la cual precipita el ferrocianuro al estado de  $\text{Cd}_2 [\text{Fe (CNS)}_6]_2$  amarillo. En este líquido filtrado se investiga el  $\text{CNS}^-$  por medio del  $\text{FeCl}_3$ .

7. Los ferrocianuros insolubles, hervidos con solución de hidróxido sódico se transforman. Así, con el azul de Prusia se obtiene un precipitado de  $\text{Fe (OH)}_3$  y una solución de ferrocianuro sódico.



Filtrada la mezcla, en el residuo se puede reconocer el ion metálico pesado y en el filtrado el ion ferrocianuogeno. Si el metal pesado tiene propiedades anfóteras, se puede separar de la solución del ferricianuro

si se hace pasar  $\text{CO}_2$  a través de la solución y de hierve la mezcla, con lo que generalmente el metal se separa al estado de carbonato básico. En el caso de  $\text{Pb}_2 [\text{Fe} (\text{CNS})_6]_2$ , el plomo se precipita de la solución alcalina por medio de  $\text{H}_2\text{S}$ .

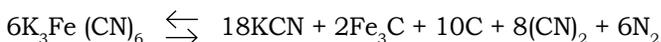
8. Destrucción del ferro y el ferricianuros. Antes de comenzar el análisis de los metales, es preciso eliminar los ferrocianuros y ferricianuros, porque de estar presentes producen precipitados cuando la solución se acidula y se hierve. Además, darían algunas reacciones anómalas, que tendrían una influencia perturbadora en el análisis sistemático. De los varios métodos que se han propuesto para la destrucción de los ferro y ferricianuros, los más importantes son: (1) descomposición; (2) fusión, bien con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o con una mezcla de tres partes de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y una parte de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , y (3) descomposición por tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado hirviendo. El método último es el mejor y se realiza de la manera siguiente 1):

Se coloca 1g. De la sustancia primitiva en una capsula de 250cc, se añaden 18 c.c. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M y se hierve la mezcla en la vitrina, agitando frecuentemente hasta desprendimiento de humos de  $\text{SO}_3$ . Entonces se deja humear la mezcla durante un minuto y se enfría. Se lava el residuo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con 50cc de agua contenidos en un vaso de 250cc. Se hierve suavemente durante cinco o diez minutos (reponiendo el agua perdida por evaporación) y se filtra. En el líquido filtrado se analizan todos los metales, exacto el Pb, Ba Y Sr, los cuales, si existen, se encuentran en el residuo.

#### FERRICIANUROS:

El ácido ferrocianhidrico,  $\text{H}_3\text{Fe} (\text{CN})_4$ , se obtiene en forma de agujas pardas cuando se trata con HCL concentrado, una solución acuosa saturada se du sal potásica. El ácido se disuelve fácilmente en agua. Sus sales, los ferricianuros, son excepcionalmente estables y se pueden preparar con el ácido y la base apropiados o por oxidación de los ferrocianuros correspondientes con cloro o bromo.

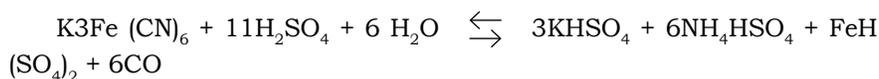
Todos los ferricianuros son insolubles en agua, excepción de los alcalinos, alcalinotérreos y sales férricas,. Se pueden transformar fácilmente por ebullición con una solución concentrada de carbonato sódico. Por calcinación, actúan como los ferrocianuros.



Reacciones de los iones ferricianuro:

1. El ácido sulfúrico diluido, en frío, no descomponen los ferricianuros, pero, sin embargo, si se hierve las mezcla acida, tiene lugar la descomposición de los ferricianuros, con desprendimiento de HCN

2. Ácido sulfúrico concentrado. Todos los ferricianuros se descomponen completamente por tratamiento prolongado con ácido sulfúrico concentrado hirviendo. En esta reacción todo el nitrógeno se convierte en bisulfato amónico, el carbono en monóxido de carbono y los metales en bisulfatos.



3. El nitrato de plata, produce un precipitado pardorrojizo de ferricianuro de plata, insoluble en ácido nítrico, pero soluble en amoniaco y en solución de cianuro potásico. El ferricianuro de plata se descompone por calcinación.

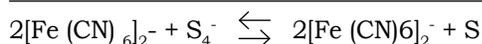
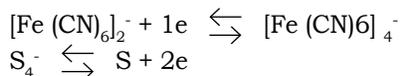
4. El nitrato de cobalto. Añadido en exceso, produce un precipitado rojo de ferricianuro de cobalto,  $Co_3 [Fe(CN)_6]_2$  insoluble en ácido clorhídrico, pero soluble en amoniaco.

5. Las sales ferrosas, en soluciones neutras o acida, dan un precipitado de azul de Trumbull. Las propiedades de este compuesto pueden verse en reacciones 6, en Hierro ferroso.

6. Las sales férricas, con soluciones de ferricianuros, producen una coloración parda (véase reacción 6 en Hierro férrico).

7. La solución saturada de  $MnCl_2$  en HCl conc.1), calentada con un ferricianuro o un oxidante cualquiera, toma color pardo o negro, por formarse  $MnCl^{6++}$ . (véase reacción 1, en nitratos.)

8. La reducción de los ferricianuros a ferricianuros se efectúa fácilmente por cierto número de reductores en solución alcalina; por ejemplo, sulfitos, sulfuros y yoduros. El ion sulfuro actúa también en reacción acida.



#### TIOCIANATOS:

El ácido tiocianico, HCNS, es un líquido aceitoso incoloro, de olor penetrante, y que hierve a 85°. Su solución acuosa es un ácido tan fuerte como el HCl y una sustancia cristalina amarilla, conocida como ácido pertiocianico,  $H_2C_2N_2S_3$ .

Las sales del ácido tiocianico son más estables que el ácido. Los tiocianatos alcalinos se pueden preparar calentando el cianuro correspondiente con azufre o con polisulfuro amónico.

Todos los tiocianatos son solubles en agua, a excepción de las sales de plata, mercurio y cobre. El tiocianato de plomo es algo soluble (0.5g. en 100cc a 20°). Los tiocianatos, calentados con ácido nítrico diluido, sufren intensa descomposición con formación del ion sulfato y desprendimiento de  $CO_2$  y NO.

Todos los tiocianatos calentados fuertemente en el aire se descomponen, y varían los productos formados según el metal que forma parte del tiocianato. En general, junto con  $SO_2$ ,  $N_2$  y  $CS_2$  se forman sulfatos y cianatos. Los tiocianatos insolubles se transforman por ebullición con una solución de carbonato sódico.

#### Reacciones de los tiocianatos:

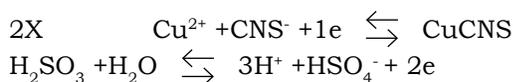
1. El ácido sulfúrico, de medida concentración descompone los tiocianatos, con desprendimiento de sulfuro de carbonilo (COS) y conversión de todo el nitrógeno en sulfato de hidrogeno y amonio.

2. El nitrato de plata, da un precipitado blanco cuajoso de tiocianato de plata, AgCNS, insoluble en ácido nítrico diluido, pero soluble en amoniaco. El tiocianato de plata se puede transformar por ebullición con NaCl M (distinción y método de separación del AgI)1). Por calcinación, se descompone (distinción y método fe separación de los haluros de plata). También se destruye si se funde con carbonato sódico.

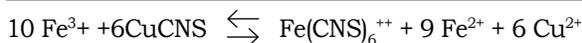
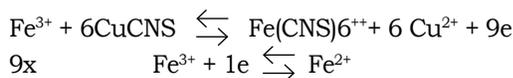
3. Las sales férricas, añadidas a la solución de un tiocianato, producen una coloración rojo oscura, debido a la formación del ion complejo de tiocianato férrico.

4. El nitrato de cobalto, no precipita con los tiocianatos (distinción de los cianuros, ferrocianuros, ferricianuros y sulfuros).

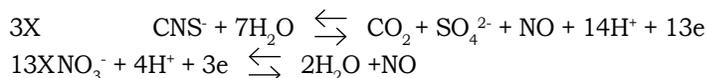
5. Sulfuro cuproso. Si se añade una solución de sulfato cúprico y ácido sulfuroso a una solución de un tiocianato acidulado con ácido sulfúrico diluido, se forma un precipitado blanco de tiocianato cuproso.



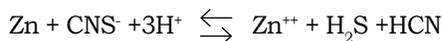
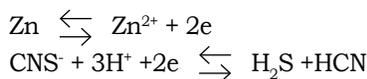
El precipitado es prácticamente insoluble en agua y en ácido sulfúrico diluido. Mediante esta reacción se pueden precipitar los tiocianatos, los cuales estorban para el reconocimiento de los bromuros, y así quedan eliminados de la solución 1). Si se añade el precipitado  $\text{FeCl}_3$  se obtiene una solución rojooscuro, debido a la formación de  $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{6-}$ .



6. El ácido nítrico, en caliente, produce la descomposición violeta de los tiocianatos, con desprendimiento de óxido nítrico y dióxido de carbono y formación de ácido sulfúrico.



7. El cinc, añadido a una solución de un tiocianato, acidulada con ácido sulfúrico diluido reduce el tiocianato a  $\text{H}_2\text{S}$ .



Investigación asistemática de los tiocianatos:

La solución contenida en un vaso de 200cc se hace justamente alcalina con solución de hidróxido sódico. Se añade en exceso  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  en el orden citado. Se introducen aproximadamente 3g., de fibra

de asbesto lavado; se hierve la mezcla medio minuto con agitación, se filtra por un filtro de pliegues y de lava con agua caliente hasta que las aguas de lavado sean solo débilmente rosadas. El líquido filtrado y las aguas de lavado recogidas en un vaso de 150cc, han de tener un volumen de 100cc. Este líquido se acidula con 5 gotas de  $\text{HNO}_3$  diluido y se añade solución de nitrato de plata en exceso. La mezcla reaccionante se hierve un minuto con agitación para impedir pérdidas por salpicaduras, se filtra y se lava con agua caliente hasta que las aguas de lavado no tengan color rosa. El precipitado, junto con parte del papel de filtro al que se ha adherido el precipitado, se vuelve al vaso en que se ha hecho la precipitación con la plata, se añaden 20cc. De solución de  $\text{NaCl}$  M, se mantiene la mezcla cerca del punto de ebullición tres o cinco minutos con fuerte agitación, se filtra sobre un filtro pequeño, se lava dos veces con agua caliente y se recoge el líquido filtrado y las aguas de lavado en una capsula de 50cc. El conjunto de filtrado y las aguas de lavado se concentra por evaporación hasta unos 4cc, se pasa a un tubo de ensayo, se acidula con una gota de  $\text{HNO}_3$  diluido y finalmente se trata con 0.5cc de solución de nitrato férrico 2N.

NOTAS:

El  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$  precipita los sulfuros, cianuros, ferrocianuros y ferricianuros, con lo que se reduce la cantidad de precipitado con la plata y proporciona una separación de los tiocianatos de los ferrocianuros, se emplean con preferencia los nitratos de Co, Ba y Ca a los cloruros para que sea lo más pequeño posible el precipitado de plata.

La fibra de asbesto se añade para facilitar la filtración del cianuro, ferrocianuro y ferricianuro de cobalto. El asbesto también impide las salpicaduras cuando se hierve la mezcla.

Es preciso lavar bien el precipitado de plata para librarlo de cobalto, porque el color rosa de este podría dar lugar a confusiones en el ensayo final del tiocianato férrico.

Se puede hacer un ensayo confirmatorio por la acción descolorante del  $\text{HgCl}_2$ . Esto es particularmente conveniente con cantidades pequeñas de CNS.

El ensayo final se hace con un volumen de 5-6cc. Sin embargo, antes de hacer el ensayo, por regla general, se habrá de enfriar suficientemente para producir la separación de algo del  $\text{AgCl}$  disuelto que enturbia la solución. La adición de  $\text{FeCl}_3$  aumenta este enturbiamiento, por lo que se emplea  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Sin embargo, la opalinidad se puede disminuir y en la mayor parte de los casos eliminar completamente por el calor, porque la elevación de temperatura hace que se redissuelva el  $\text{AgCl}$ .

## Ácidos o aniones del grupo III

### Grupo de nitratos:

El ácido nítrico anhidro es un líquido incoloro, con densidad 1,54 y punto de ebullición de 86°, a la presión de 760ml. Tiene olor característico, humea al aire y se disuelve fácilmente en agua. Expuesto a la luz se descompone parcialmente según la reacción:



EL  $\text{NO}_2$  se disuelve en el ácido, comunicándole color amarillo.

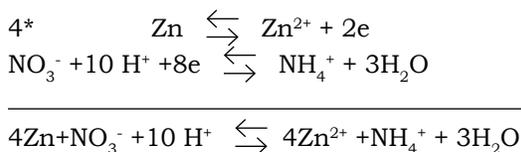
El ácido nítrico comercial tiene de densidad 1,42 y contiene 68 por100 de ácido anhidro y es aproximadamente 15M. Esta solución es la mezcla de punto de ebullición constante y hierbe a 120,5° a la presión de una atmosfera. Por ebullición los ácidos más diluidos se hacen más concentrados y viceversa, hasta que se alcanzan la concentración del 68 por 100, en cuyo momento destila el ácido sin cambiar de composición.

Análogamente el ácido sulfúrico, el ácido nítrico es un ácido fuerte cuando esta diluido y un oxidante activo si es concentrado.

La mayor parte de los metales se disuelven en ácido nítrico medianamente concentrado y los productos formados, dependen tanto del metal como de la concentración temperatura del ácido. Según esto, se puede conseguir cualquiera de los productos siguiente:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ . En la mayoría de las reacciones en la que el ácido nítrico actúa sobre los metales, se produce en gran cantidad unos de los productos de reducciones anteriores mezclados con cantidades

relativamente pequeñas de algunos de los otros. En general, cuando en ácido nítrico concentrado actúa sobre los metales como Cu, Ag y Hg, el producto de reducción predominante es  $\text{NO}_2$ .

Con ácido nítrico diluido el principal compuesto gaseoso formado es  $\text{NO}_2$ . Sin embargo, se desprenden cantidades apreciables de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}$ , a medida que aumenta la concentración del  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución. Cuando se tratan con ácido nítrico diluido, el principal producto depende de la posición relativa del metal; o dicho en otras palabras: depende del poder reductor del metal. Con Cinc, el producto de reducción predominante es  $\text{NH}_3$ , el cual se une con exceso de  $\text{H}^+$  y da  $\text{NH}_4^+$ .



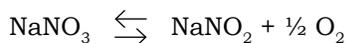
Con metales, los más superior de la serie como el Mg y los metales alcalinos, el principal producto gaseoso de reducción con ácido nítrico diluido es el hidrogeno. El estaño se disuelve en ácido nítrico liquido diluido y forma  $\text{Sn}^{2+}$ , pero con ácido nítrico medianamente concentrado, se forma el ácido meta estánnnico insoluble. El ácido nítrico no disuelve el antimonio, sino que lo oxida a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Con el mercurio los productos formados dependen de las proporciones relativas de metal y ácido. Si esta se encuentra en exceso, se forma  $\text{Hg}_2^{2+}$ , y si predomina el metal la solución contiene  $\text{Hg}_2^{2+}$ . El ácido nítrico no disuelve al aluminio; por esto, el ácido circula frecuentemente en el comercio en vasijas de este metal.

El ácido nítrico concentrado es un gran oxidante, debido a la facilidad con que se reduce. En los métodos analíticos se emplean mucho, porque no introduce en la solución ningún metal extraño, como lo hacen oxidantes tales como  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; también por qué se puede eliminar fácilmente el exceso de reactivos. El ácido nítrico concentrado se emplea, por consiguiente, para oxidar y destruir la materia orgánica no volátil, tal como azúcar, almidón, y ácido tartálico, cuya presencia dificulta el análisis.

Con ácido clorhídrico forma la mezcla denominada agua regia que se usa como disolvente de los metales nobles de ciertos sulfuros insolubles en ácido nítrico solo.

Los nitratos son las sales de ácido nítrico. Son todos solubles en agua, a excepción de pocas sales básicas tales como  $(\text{BiO})_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ . La presencia de cantidades pequeñas de ácido nítrico es necesaria para disolver el  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_3$  y el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . El nitrato de bario y el nitrato de plomo son poco solubles en ácido nítrico medianamente concentrado.

Debido al gran contenido de oxígeno, así como a su inestabilidad a temperaturas elevadas, los nitratos emplean como oxidantes en reacciones. Todos, calentados fuertemente se descomponen los productos formados varían con el metal que está unido al ion nitrato. Los nitratos alcalinos y alcalinotérreos producen los nitritos correspondientes con desprendimiento de oxígeno. A temperatura aún más elevada los nitritos se descomponen con formación de óxido o peróxido metálico y desprendimiento de una mezcla de oxígeno y nitrógeno.



El nitrato amoníaco al calentarlo se descompone completamente en óxido nitroso y agua.



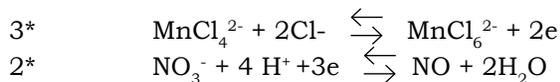
Los nitratos de los metales pesados, calentados fuertemente produce una mezcla de peróxido de nitrógeno y oxígeno y el óxido del metal, a menos que esté sea inestable a la temperatura de calcinación, en cuyo caso se forma el metal.



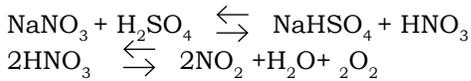
REACCIONES DE LOS IONES NITRATOS:

1. la solución saturada de  $\text{MnCl}_2$  en  $\text{HCl}$  concentrado.

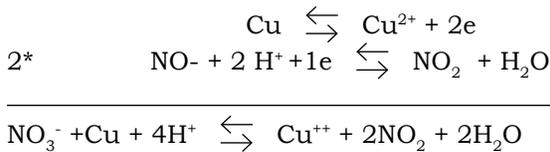
Cuando se calienta con una solución de nitrato se vuelve negra o parda por formarse  $(\text{MnCl}_6)^-$ . Este ensayo lo dan todo los oxidantes.



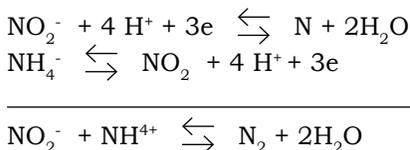
2. El ácido sulfúrico diluido no tiene acción sobre los nitratos (distinción de los nitritos) si se calienta un nitrato con ácido sulfúrico medianamente concentrado, se forma ácido nítrico y algo de éste se descompone, con desprendimiento de humos pardos de  $\text{NO}_2$ , de olor característico.



3. Las torneaduras de cobre brillante y el ácido sulfúrico añadidos a un nitrato sólido y calentar la mezcla a ebullición produce el desprendimiento de  $\text{NO}_2$  pardo al mismo tiempo la solución adquiere color azul debido a la oxidación del Cu a  $\text{Cu}^{++}$  este ensayo es también aplicable a la solución de nitrato siempre que se añada un volumen igual de ácido sulfúrico concentrado para hacer que en la solución resultante la relación del ácido sulfhídrico sea 1:1.



Experimentalmente se demuestra que si el volumen de la solución primitiva es 2cc con 2mg de nitrato se obtiene finalmente una coloración azul el ensayo se puede hacer más sensible si se decantan la solución del exceso de cobre en un vaso pequeño se añaden a la vez que se enfría 5 cc de  $\text{NH}_3$  concentrado y se pasa finalmente la solución a un tubo de ensayo por este procedimiento el  $\text{Cu}^{++}$  se transforma en el complejo amminocúprico de color azul más intenso el límite de ensayo en estas condiciones es 0,3 mg de  $\text{NO}_3$  los nitritos también dan este ensayo y por tanto deben eliminarse lo que se verifica reduciéndolos a nitrógeno por medio de él  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



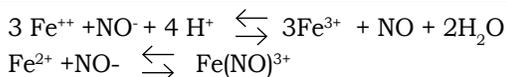
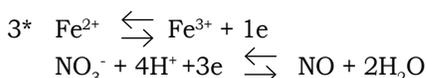
Aplicación del ensayo en presencia de nitritos el método desarrollado por Curtman y Lebowitz es como sigue a 4 cc de la solución contenida en una cápsula de 250 cc se añaden 10 cc de agua y 1. 5 gr d  $\text{nh}_4$  2 s o 4 se calienta la solución ebullición y se evapora casi a sequedad es decir hasta que el residuo sea de cristales húmedos se añaden luego 10 cc de agua con ayuda de una varilla con dedal de goma en un extremo se frotran las paredes de la cápsula y se vuelve vapor a otra vez hasta obtener cristales húmedos se extrae con 2 cc de agua se pasa la solución un tubo de ensayo se añaden 05 g de limaduras de llantas de cobre y después 2cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado se calienta ebullición y después se llega suavemente un minuto canta la solución en otro tubo de ensayo y se añaden lentamente enfriando a intervalos 10 cc de  $\text{NH}_3$  concentrado. En estas condiciones el ensayo en blanco da una coloración azulverdosa o un tinte azul muy débil aproximadamente equivalente acero 0,3 mg de  $\text{NO}_3$  por este procedimiento es posible investigar con seguridad 2 mg dE  $\text{NO}_3$  en una solución que contenga 500 mg de nitrito.

Aplicación del ensayo a la determinación cuantitativa de nitratos principio: el complejo aminocúprico se descolora con una solución tipo de NaCN. El volumen empleado de esta es una medida de la cantidad de nitrito en la solución primitiva. Se trata el distrito disuelto en unos s de agua con 0,5 g de limaduras de cobre brillante si 1cc de ácido sulfúrico concentrado y se calienta la mezcla a ebullición. La solución se decanta en un vaso de 250 cc. de agua y se une el agua de lavado con la solución primero añade gota a gota con agitación NaOH hasta que se formó un ligero precipitado permanente, se añaden juego 6 c.c  $\text{NH}_3$  concentrado y se diluye la solución a 150 cc de una pipeta graduada se añade solución de NaCN agitando hasta que la solución se descolora el volumen de solución de NaCN gastado se puede saber la cantidad de  $\text{NO}_3$ .

4.El nitrato de plata y el cloruro bórico no precipitan los nitratos con los nitritos.

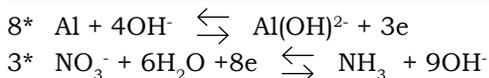
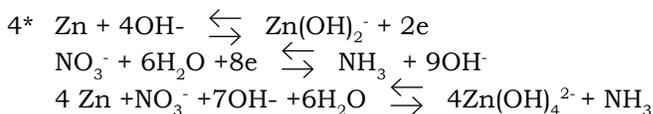
5. Nitron  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ . El reactivo que es una solución al 10 por 100 en ácido acético al 5 por 100 da con las soluciones de nitrato un precipitado cristalino blanco de nitrato de nitron,  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , la reacción no es específica porque otros iones también forman compuestos insolubles con este reactivo; por ejemplo los bromuros y yoduros, nitritos, cloratos cromatos, oxalato, ferrocianuros y ferricianuros.

6. Las sales las sales ferrosas, en soluciones con gran concentración de ion hidronio reducen los iones de nitrato a NO. El exceso de  $\text{Fe}^{2+}$  se combina entonces con NO para formar el ion complejo  $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$  negro parduzco inestable.



El ensayo basa en la reacción anterior, se realiza de la manera siguiente: señal de un volumen igual de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a la solución del nitrato contenida en un tubo de ensayo, se mezcla y la solución resultante se enfría bien con un chorro de agua corriente. Mantenido el tubo en una posición inclinada para que no se mezclen las soluciones se añaden un centímetro cúbico de solución acuosa concentrada recién preparada de  $\text{FeSO}_4$  (exento de nitratos). Después de unos minutos de reposo, en la zona de contacto de los líquidos se forma un anillo pardo y la solución contiene nitrato si sólo existen pequeñas cantidades de nitrato, el color del anillo es rojizo. Agitando ligeramente el líquido se puede extender la zona coloreada. Dificultan este ensayo los cloratos, nitritos, cromatos, yoduros, bromuros, ferro y ferricianuros los nitritos dan también la misma reacción; en este caso se emplea ácido sulfúrico diluido o ácido acético envés de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a d enfriarse bien antes de añadir el sulfato ferroso porque él  $\text{Fe}(\text{NO})_2^+$  se destruye por el calor.

7. Las torceduras del aluminio el Cinc finamente dividido Cinc en polvo o la aleación de Devarda, soluciones fuertemente con hidróxido sódico reducen los nitratos a amoníaco.

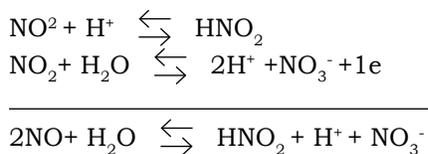


La misma reacción la dan los nitritos, pero estos se pueden eliminar con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Este ensayo se puede emplear para investigar los nitratos en mezcla con cloratos. Es evidente que antes de aplicar este ensayo se han de expulsar las sales amoniacas. Estos se pueden llevar a cabo si se alcaliniza fuertemente con  $\text{NaOH}$  la solución primitiva y se evapora a sequedad. Para asegurar la expulsión completa de  $\text{NH}_3$  se disuelve el residuo en 20 c.c de aguay la solución resultante se evapora a sequedad. Los cianuros, ferrocianuros, ferricianuros y tiocianatos tratados con aluminio en solución de  $\text{NaOH}$  también producen  $\text{NH}_3$ . Si se ha demostrado que existen esos aniones, se vierten 5cc. De la solución preparada, con agitación, sobre 50cc. De agua hirviendo que contenga 1g. de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Se deja algún tiempo la mezcla, agitando con frecuencia y se filtra. Se elimina el exceso de  $\text{Ag}^+$  del líquido filtrado con exceso de  $\text{NaOH}$  y se separa por filtración el  $\text{Ag}_2\text{O}$ . En el líquido filtrado después de concentrarse puede ensayar el nitrito con  $\text{Al}$  o  $\text{Zn}$ .

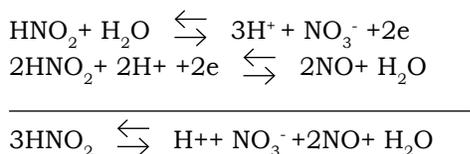
8. El yoduro potásico o la urea no reducen las soluciones de nitrato (distinción de nitritos).

#### Nitritos

El ácido nitroso solo existe en solución cuando se añade ácido sulfúrico Diluido a la solución diluida fría de un nitrito disuelto el  $\text{NO}_2$  en agua fría se obtiene una solución de los ácidos nitroso y nítrico la reacción es del tipo reducción interna.



El ácido nitroso es un ácido débil inestable y su constancia de ionización es  $4,5 \cdot 10^{-4}$ . El color de la solución acuosa es azul pálido calentándolo se descompone rápidamente y da óxido nítrico agua y ácido nítrico.



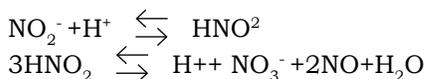
Se demuestra que el ion nitrito es un oxidante activo por su capacidad para oxidar los yoduros a yodo el sulfuro a azufre el ion ferroso a férrico, la urea y el ion amonio a nitrógeno. También puede funcionar como reductor respecto a enérgicos oxidantes, tales como el permanganato potásico, el cual es descolorado, y los cloratos que se reducen a cloruros.

La sal es el ácido nitroso los nitritos son más estables que el ácido. Son todas solubles en agua a excepción de la sal de plata que es ligeramente soluble. Los nitritos alcalinos preparados por calcinación de los nitritos correspondientes generalmente están impurificados por cantidades pequeñas de óxido y nitrato. Las sales alcalinas puras se obtienen por descomposición del nitrato de plata con cantidad equivalente de cloruro alcalino.

Los nitritos presentan la propiedad característica de formar iones complejos como el Co (ico) Fe (oso) Cr y Cu (ico) de estos el más importante desde el punto de vista analítico es el Co  $(\text{NO}_2)_6$ .

REACCIONES DE LOS IONES NITRITO:

1. El ácido sulfúrico diluido descompone todos los nitritos aún en frío con desprendimiento de humos pardos de  $\text{NO}_2$ .



Los nitritos pueden descomponerse también calentando con ácido acético. Si el ácido sulfúrico es concentrado la reacción es la misma pero se verifica con violencia considerable.

2. El nitrato de plata con soluciones medianamente concentradas produce un precipitado blanco de  $\text{AgNO}_2$  escasamente soluble en agua fría.

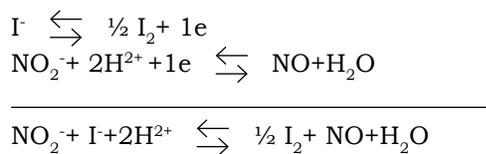
3. Nitron. Lo mismo que con los nitratos.

4. Las sales de cobalto. Una solución de cobalto acidulada con ácido acético con soluciones medianamente concentradas de nitrito potásico produce un precipitado amarillo de  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$

REACCIONES EN LAS QUE EL NITRITO FUNCIONA COMO OXIDANTE:

5. La solución saturada de  $\text{MnCl}_2$  en  $\text{HCl}$  conc. Da una solución parda, por el  $\text{NO}_2$  disuelto.

6. Yoduro potásico. Si una mezcla de nitrito y yoduro se acidula con ácido acético o ácido sulfúrico diluido. El nitrito se reduce a NO y el ion yoduro se oxida a yodo. Este se puede reconocer por su disolución en tetracloruro de carbono o por tratamiento con engrudo de almidón.





## Biografía

### Hugo Romero

Es posgraduado del programa de Maestría en Química de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso , Chil. Es investigador y profesor de la Facultad de Química de la Universidad Técnica de Machala , Ecuador, donde se ha desempeñado como Director del Centro de Investigaciones Químicas y Tecnológicas y además como Director del Centro de Transferencia y Desarrollo de Tecnologías. Su línea de investigación es Electroquímica Aplicada. Ha publicado alrededor de 10 artículos en revistas de renombre como Progress in organic Chemistry, Talanta , Avances en Química, Journal of Analytical Chemistry Research.

### Kerly Dávila

Graduada como Bioquímica Farmacéutica y posgraduada del programa de Maestría en Bioquímica Clínica de la Universidad Estatal de Guayaquil. Se desempeña como investigador y profesor de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. Su línea de Investigación son las áreas de Química Analítica, Bioquímica y Química Inorgánica.



*Principios Básicos de Química Analítica Cualitativa  
para Estudiantes de Ingeniería Química*

Se terminó de imprimir en marzo de 2016 en la  
imprenta de la UTMACH, calle Loja y 25 de Junio  
(campus Machala)

Esta edición consta de 300 ejemplares.

[www.utmachala.edu.ec](http://www.utmachala.edu.ec)

El programa de Reingeniería del Conocimiento en la Universidad Técnica de Machala (UTMACH) es un modelo emergente de gestión de la investigación que promueve saberes científicos con pertinencia social. Desde el Vicerrectorado Académico impulsamos la investigación colectivista, donde docentes y estudiantes se engranan en la construcción y divulgación del resultado de sus ejercicios pedagógicos, heurísticos y de vinculación social, en aras de contribuir con el fortalecimiento de nuestras ventajas comparativas y competitivas a nivel transfronterizo.

Mediante este programa estratégico la UTMACH impacta sus imaginarios respecto a la relación de la docencia con la investigación, muestra de ello es la presente obra donde se cristaliza el empoderamiento y profesionalismo de sus actores y redes al servicio de la formación crítica de profesionales de avanzada.

En la UTMACH seguimos conquistando el conocimiento a través de la investigación, por ello en cada acción emprendida *proyectamos nuestra historia*.

Ing. Amarilis Borja Herrera, Mg. Sc.  
VICERRECTORA ACADÉMICA



ISBN: 978-9978-316-83-2

