UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

ANALES

DE LA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

VOL. 4

1955

HERALDO J. BIANCHI
Ingeniero Químico

MARCHA SISTEMATICA SIMULTANEA DE ANIONES Y CATIONES

JUAN F. SAREDO
Director del Instituto de Química. Facultad de Química y Farmacia

Nota previa. Antecedentes

Con el fin de que los lectores del presente número de **Anales** tengan una idea completa del trabajo, cuya 1ª y 2ª parte fué publicada en el número anterior (vol. 3, año 1954), se ha resuelto publicar esta nota que comprende: Finalidades, Esquema general de la marcha y Resumen técnico del 1er. grupo.

Finalidades

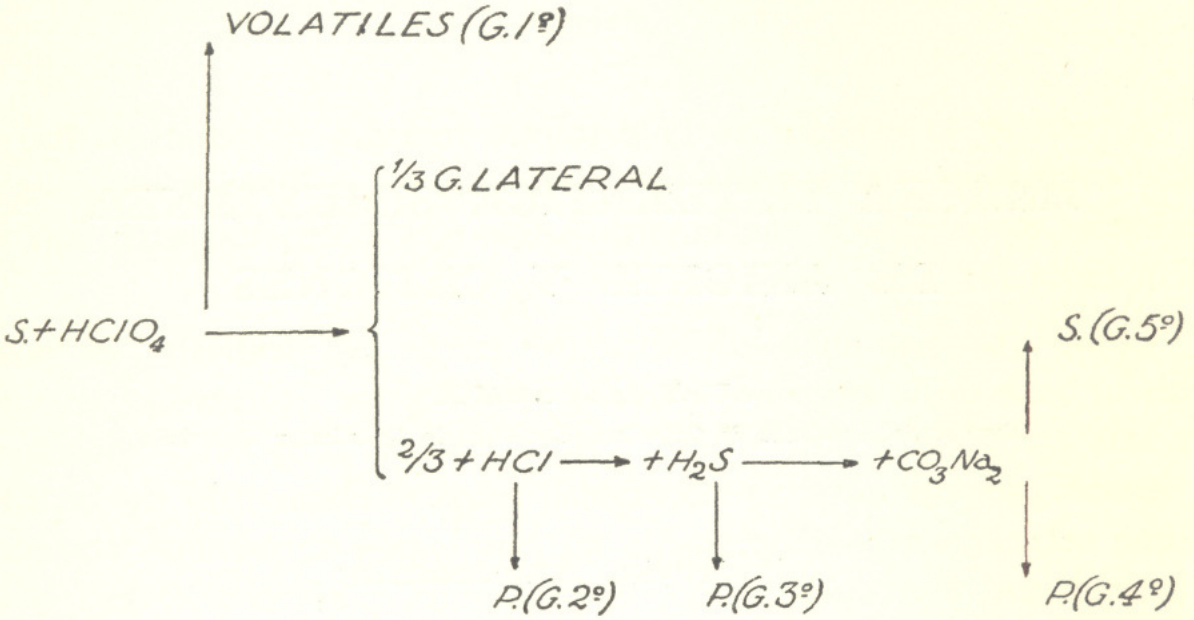
El autor se propuso desarrollar una marcha sistemática general que involucra la investigación de los aniones y cationes más corrientes; dicha marcha ha sido esquematizada en forma simultánea de modo que pudiendo realizarse sobre una misma muestra permite un mejor aprovechamiento del material de análisis siendo particularmente recomendable en los casos de muestras limitadas.

Tratando que la marcha pueda adaptarse a un curso corriente de análisis químico cualitativo se han respetado los grupos y reacciones analíticas clásicas que mejor se prestan a dicha finalidad.

En el orden técnico, la marcha se ha estudiado estableciendo los límites de investigación de los distintos constituyentes de modo que pueda ser útil como marcha general de orientación.

Esquema general de la marcha

El esquema definitivamente adoptado es:



S. = SOLUCION G. = GRUPO P. = PRECIPITADO

Como puede observarse la marcha se desarrolla sobre la base de seis grupos, de los cuales, cinco (los numerados), se desarrollan sobre una línea, y otro, en forma independiente se denomina grupo lateral, dedicándose una fracción mucho menor de la muestra.

G. 1 (Grupo 1º).— Comprende los aniones que dan productos volátiles en medio ácido: $CO_3^{=}$, $SO_3^{=}$, $S_2O_3^{=}$, CN^-, NO_2^-, ClO^-.

G. 2 (Grupo 2º).— Comprende los cationes que precipitan con el Cl^- en medio ácido: Ag^+ y Hg_2^{++}. Se excluye el Pb^{++} que en las condiciones de esta marcha difícilmente precipita.

G. 3 (Grupo 3º).— Es el grupo clásico del H_2S en pH ~ 1; al final se incluye la investigación del $AsO_4^{\equiv}$.

Previa descomposición con CO_3Na_2, se separa una solución (G. 4) y un precipitado (G. 5).

G. 4 (Grupo 4º).— En la solución alcalina se investigará: $PO_4^{\equiv}$, $Ox^{=}$ (oxalato), F^-, BO_2^-, Mg^{++} y K^+.

G. 5 (Grupo 5º).— En el precipitado se investigará: Ba^{++} y Sr^{++}; Mn^{++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Al^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} y Mg^{++}.

Grupo lateral.— Incluye la investigación sistemática de los constituyentes no incluídos en los grupos anteriores; se investiga: NH_4^+; $SO_4^=$; Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-; $CrO_4^=$, ClO_3^-, NO_3^- y Na^+.

Al iniciar el estudio de la presente marcha sistemática, fué propósito establecer una marcha completa con los aniones y cationes más corrientes desarrollada totalmente sobre una única muestra, sin dividir el material.

Como veremos más adelante (6ª parte del trabajo), es posible sobre la base de la presente marcha simultánea, desarrollar una marcha más completa y suprimir el grupo lateral, pero considerando que las investigaciones previas necesarias para el desarrollo de la misma pueden ofrecer serias dificultades en problemas de mezclas complejas, se estimó más conveniente, por el momento, mantener el grupo lateral. La formación de un grupo lateral tiene, además, la ventaja de desarrollar la marcha con mayor agilidad, pues siendo un grupo independiente se puede realizar en forma simultánea con la línea principal (2º, 3º, 4º y 5º grupo), ganando así un tiempo apreciable.

Otro motivo para mantener el grupo lateral, es la posibilidad de utilizar para su realización la parte de la muestra empleada en ensayos previos, ya sea la empleada para determinar la concentración en el caso de soluciones, ya sea la empleada en los ensayos de solubilidad si se trata de una muestra sólida; bastaría en general, tratar los residuos con CO_3K_2. En el caso que el residuo se hubiera determinado neutralizando con amoníaco, la investigación del amonio debe hacerse en otra fracción, pudiendo luego unirse las soluciones del CO_3K_2, para efectuar el grupo lateral.

Resumen técnico del 1er. grupo

La marcha se desarrolla sobre una muestra de unos 25 mg. disueltos en unos 3 ml. de agua y colocada en un tubo de centrífuga cónico (tipo corriente de 14 ml. de capacidad).

Previamente, por ensayos al toque, se investiga la presencia de $S^=$ (papel de Pb^{++}); ferro y ferricianuro (ensayo a la gota con solución Fe^{+++} y Fe^{++}); en presencia de esos aniones se procede a su

separación precipitándolos con una solución del ClO_4Cd ($HClO_4$ sobre una sal de Cd de anión desplazable).

La marcha puede iniciarse a partir de una solución o un producto sólido; en este caso, separada la fracción soluble en agua, se trata con $HClO_4$ diluído como primer ácido, haciendo al mismo tiempo la investigación de productos volátiles (1er. grupo de la marcha); la fracción acuosa y la soluble en A. perclórico pueden unirse para realizar la marcha total; las fracciones solubles en otros ácidos o por disgregación serán analizadas preferentemente separadas y teniendo en cuenta la incorporación del reactivo empleado al preparar la solución.

El primer grupo comprende los aniones capaces de dar productos volátiles en medio ácido y que se desprenden fácilmente calentando soluciones diluídas; comprende: $CO_3^=$, $SO_3^=$ $S_2O_3^=$, CN^-, NO_2^-, ClO^-.

Si la solución es neutra o alcalina se acidula con ácido perclórico ($HClO_4$. 3 N) agregando un exceso de IV gotas; si se forma precipitado se separa por centrifugación.

El precipitado producido por cambio de reacción lo llamamos P. R. y será analizado por separado; también en presencia de mucho K^+ puede originarse un precipitado cristalino (ClO_4K). Si la solución es ácida (pH 1 ó inferior) se emplea directamente; si fuera menos ácida se agregará $HClO_4$ para llevarla alrededor de ese límite.

El tubo se colocará en un baño de agua en ebullición (B. A. E.) y se analizará de acuerdo con el esquema que se da más adelante.

Con el fin de condensar la presentación de las técnicas se darán esquemas simplificados empleando fórmulas químicas para indicar reactivos y abreviaturas para indicar operaciones. Los números romanos indican gotas de reactivo.

S. Indica solución, solubilizar o disolver.
P. Precipitado, precipitación; puede indicar residuo.
P.P. Adicionar reactivo hasta precipitación total.
S= Designa al sulfuro de NH_4 empleado en sustitución del H_2S.
G. Indica grupo.
R. Reactivo o reacción.
A. Acido.
+ Indica adicionar el reactivo que sigue a continuación.

— (Guión); continúa o sigue la operación.
~ Alrededor, aproximado.
< Indica una centrifugación, separando luego por decantación una solución (S.) y un precipitado o residuo (P.); cuando uno de ellos es despreciado se agrega la letra T. (tirar); S.T. (tirar solución), P.T. (despreciar precipitado).
B.A.E. Indica que se coloca en un baño de agua en ebullición.
B.A.S. En un baño suave (70°) o poco tiempo en B.A.E.
r. ác. Reacción ácida al papel de tornasol.
r. al. Reacción alcalina al mismo papel.

Para indicar magnitudes se emplearán los símbolos corrientes; por ejemplo: mg. (miligramos); ml. (mililitros); ' (minuto) " (segundo).

Cuando sean necesarias otras abreviaturas, se indicarán en cada caso.

Fórmulas químicas.— Representan un reactivo de determinada concentración; así:

HCl, HNO_3, $HClO_4$, NH_3. Para la concentración 3 N.
KOH, $NaOH$, A. acético, A. fórmico. Concentración 6 N.
La letra "c" después de la fórmula, indica: concentrado: HCl. c. (D = 1,19).
HNO_3 c. (D = 1,40); NH_3 c. (al 20 %.

En otros casos, cuando no se indique especialmente, se tomará para ácidos o bases como 3 N; para sales, al 5 %. Respecto a reactivos especiales, si no se dan fórmulas, se emplearán las fórmulas corrientes.

Reactivos empleados en el 1er. grupo

$HClO_4$ 3 N; $(NO_3)_2$ Ba 0,1 M; SO_4Ag_2 (soluc. saturada en $HClO_4$.N).
SO_4Fe_2. Solución 0,02 M de SO_4Fe, en H_2SO_4 0,2 N.
Solución de iodo: 0,01 N de iodo, en HCl N.

Ansa de vidrio. Se estira el extremo de un tubo o varilla fina, luego se encurva en forma de ansa, como para retener una pequeña gota de reactivo.

$NaOH$ 3 N. Debe estar poco carbonatada; se verifica tomando una gota con el ansa y se sumerge en V gotas de nitrato de Ba; no debe dar enturbiamiento apreciable.

Papeles reactivos. Se cortan tiras de papel de filtro cuyas dimensiones pueden ser: 4 a 5 mm. de ancho y 4 a 5 cm. de largo.

Papeles para investigación de nitritos. Se humedece un extremo con reactivo Ilosvay-Ilosva (fórmula corriente); el NO_2^- lo colorea en rojo; pero un exceso lo vira al amarillo; el ClO^- lo colorea en amarillo.

Papel redox. Se prepara una solución o suspensión azul de almidón con iodo; diluyendo 1 ml. de solución 0,1 N de iodo a 100 ml. con solución de KI al 1 %, a la que se adiciona una solución concentrada de almidón soluble hasta obtener una mezcla de color azul intenso; esta suspensión será homogenizada antes de emplearse y se conserva durante varios meses.

El papel redox se prepara humedeciendo un extremo de la tira de papel, luego se invierte para facilitar la formación de dos zonas; una azul por adsorción del complejo y otra incolora con exceso de KI; conviene dar a la zona azul unos 2 mm. de espesor.

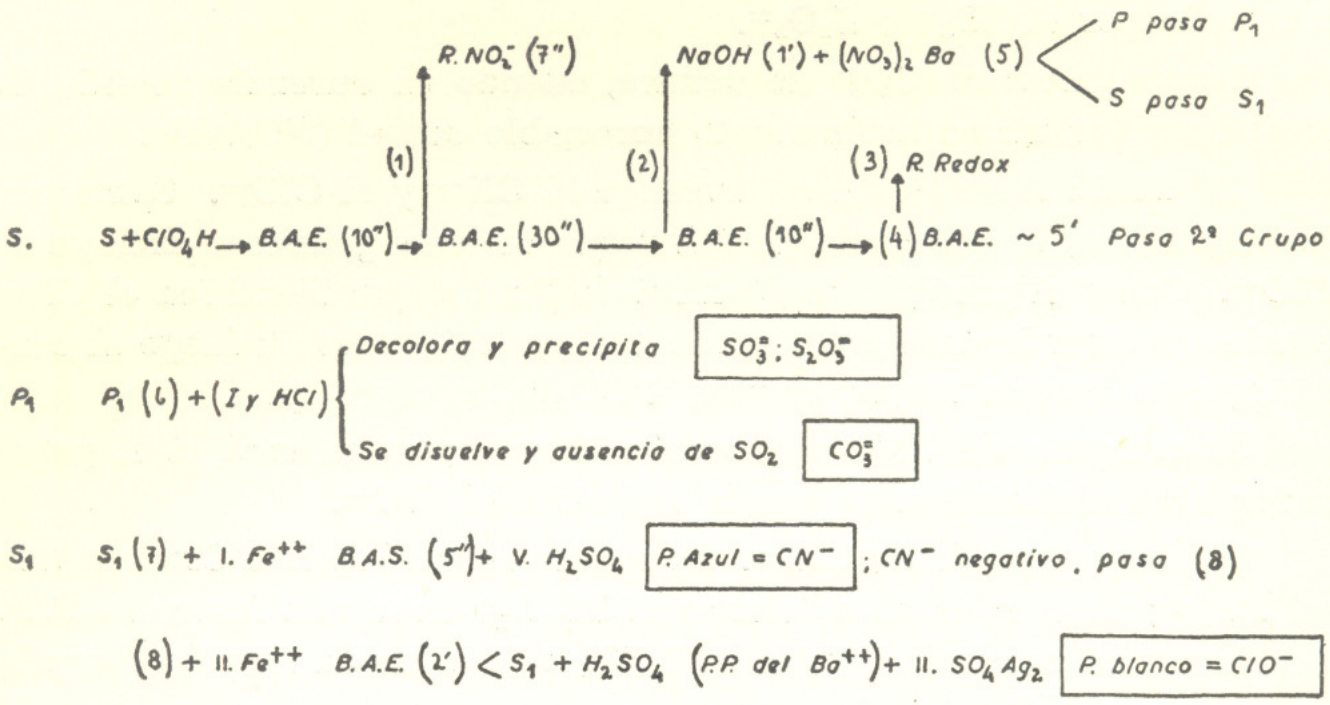
Colocado el papel en una atmósfera reductora, se decolora la zona azul; en presencia de oxidante, se colorea más intensamente, pero se destaca mejor el color pardo de la zona incolora por el iodo puesto en libertad. Un exceso de oxidante puede decolorarlo; también el vapor caliente; de ahí que se aconseja dejar enfriar un poco el tubo que se retira del baño, antes de exponer el papel.

El empleo del papel resulta muy útil en este grupo de la marcha, pues se logra fácilmente una confirmación de la presencia de los aniones ya caracterizados; además, en ensayos rápidos de orientación permite sacar conclusiones amplias: si el papel permanece invariable sólo puede haber $CO_3^=$; una reacción de reductores (antes de 5"), dentro de los límites de esta marcha, incluye; $SO_3^=$, $S_2O_3^=$ y CN^-; una reacción de oxidantes (observar 10") es posible NO_2^- o ClO^-; como estos aniones se excluyen, si la reacción del NO_2^- fué negativa, sólo puede haber ClO^-.

1) El tubo se coloca en el B. A. E. (ebullición neta pero suave); se deja unos 10", se retira, se agita y se expone el papel de NO_2^- unos 7", ese tiempo asegura un límite de investigación muy bueno evitando reacciones secundarias. Una coloración roja intensa identifica el NO_2^-.

2) Se coloca nuevamente el tubo en el B. A. E. unos 30", se prepara el ansa con I gota de NaOH. Se retira el tubo, se agita, se intro-

ESQUEMA TECNICO DEL 1er. GRUPO



duce el ansa hasta alrededor de 1 cm. de la superficie; se deja 1', preferentemente más tiempo; debe cuidarse no caiga la gota, si no debe recomenzarse este ensayo. Se retira el ansa y se sumerge en un tubo que contiene V gotas de $(NO_3)_2$ Ba; si se produce un enturbiamiento nítido casi en seguida, indica la presencia de CO_2 o SO_2.

3) El tubo problema se coloca nuevamente en el B. A. E. unos 15", se retira, se agita y después de 5" se expone un papel redox de 5 a 10". Se anota el resultado sobre presencia de reductores u oxidantes que debe confirmar el resultado del análisis.

4) El tubo es observado durante el ensayo: un enturbiamiento progresivo y coloidal indica posible presencia de $S_2O_3^=$; un precipitado más bien cristalino puede ser debido a sales hidrolizables (P. H.), siendo muy rara la presencia simultánea con el $S_2O_3^=$. Se agita y se deja en el B. A. E. unos 5'; mientras tanto, se analizan los productos fijados sobre la soda (5 y 6). El tubo pasará a 2º grupo.

5) Se lava el ansa con unas gotas de agua (V) como para arrastrar los vapores que se condensaron en el vástago; se retira el ansa y si se formó precipitado se centrifuga: P_1 y S_1.

6) En el P_1 se investiga el $SO_3^=$; sobre el precipitado se agrega por gotas espaciadas y contadas, solución de yodo en HCl hasta que la solución queda amarilla, luego se agregan II. de HCl y se coloca

unos 5" en el B. A. E.; un enturbiamiento apreciable (SO_4Ba) confirmado con el consumo de III gotas de yodo indica la presencia de SO_2, originado por el $SO_3^=$ o $S_2O_3^=$.

La presencia de $CO_3^=$ se deduce, cuando en ausencia de SO_2, la NaOH origina un enturbiamiento apreciable con el $(NO_3)_2$ Ba.

7) En la solución S_1, se investiga el CN^- y el ClO^-. Como son incompatibles, la presencia de CN^- que se hace primero, excluye el ClO^-. Como el precipitado de Azul de Prusia que identifica el CN^- puede aparecer lentamente, conviene observarlo a los 5'; luego al centrifugar se aprecia mejor, porque el SO_4Ba lo coprecipita.

En ausencia de CN^- se investiga Cl^- (8); en general, si el papel redox no acusó oxidantes, puede excluirse el ClO^-.

8) Investigación de ClO^-. Se realiza reduciéndolo a Cl^- con una sal Fe^{++}; pero antes de adicionar el SO_4Ag_2 debe verificarse la P. P. del Ba^{++}; adicionando I gota de H_2SO_4 a la solución límpida después de separar el SO_4Ba.

Ensayo de la técnica. Verificaciones

Una lógica observación a la técnica descripta es la posible fijación irregular de los productos volátiles sobre la gota de soda y condensación en el vástago del ansa; en general se recomienda mantener el nivel del B. A. E. a la altura de la solución del tubo, luego del tiempo indicado, el tubo será agitado en forma moderada; cada operador puede controlar los detalles, tratando de caracterizar bien el $SO_3^=$, en una operación con 0,75 mg.

La técnica descripta, a pesar de su sencillez y rapidez, permite alcanzar límites de sensibilidad que llenan la finalidad de la marcha, los límites son: mg. 0,05 para NO_2^-; mg. 0,25 para CN^-, ClO^-; mg. 0,75 para $CO_3^=$, $S_2O_3^=$ y $CO_3^=$; haciendo operaciones en blanco se puede llegar para estos últimos a mg. 0,50.

La técnica se verificó en mezclas de aniones de este grupo, inclusive en mezclas incompatibles, estableciendo los límites de apreciación.

En el trabajo publicado en el número anterior de estos **Anales**, se hizo una amplia discusión general del problema de mezclas incompatibles en medio ácido, llegándose a conclusiones interesantes sobre la realidad práctica del problema y dándose normas para su apreciación y solución.