

UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

ANALES

DE LA

FACULTAD DE
QUIMICA Y FARMACIA



VOL. 4

1 9 5 5

HERALDO J. BIANCHI
Ingeniero Químico

MARCHA SISTEMÁTICA SIMULTÁNEA DE ANIONES Y CATIONES

5ª parte: Estudio del 4º y 5º grupos

JUAN F. SAREDO, JOSÉ D. LEMA
y WALTER BONET

Instituto de Química. Facultad de Química y Farmacia

RESUMEN

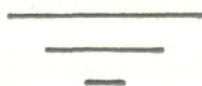
En muchas marchas sistemáticas se emplea la descomposición con CO_3Na_2 para precipitar los cationes y solubilizar la fracción aniónica de muchas sales insolubles con el fin de obtener una solución adecuada para la investigación de aniones.

Aplicada la descomposición con CO_3Na_2 a esta altura de la marcha la separación origina dos grupos con los constituyentes que faltan investigar: Solución alcalina (4º grupo): PO_4^{3-} , F^- , Ox.^- (oxalato), BO_2^- , K^+ y Mg^{++} .

Precipitado (5º grupo): Ba^{++} , Sr^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} ; Zn^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Ca^{++} y Mg^{++} .

Se estudiaron las imperfecciones de la descomposición con CO_3Na_2 y se ajustaron las condiciones para obtener una buena separación; además, se desarrollaron técnicas relativamente ágiles que, en general, permiten separar e investigar de 0,5 a 1 mg. de cualquier constituyente de ambos grupos, en presencia de hasta 10 mg. de otro en proporción preponderante.

Previa a la separación de estos grupos se ha previsto la investigación del acetato.



En muchas marchas sistemáticas de análisis químico cualitativo, se recurre a la descomposición con CO_3Na_2 para separar los cationes

por precipitación y solubilizar la fracción aniónica de muchas sales insolubles en agua, con el fin de obtener una solución adecuada para la investigación de aniones.

Aunque es una técnica muy imperfecta y que merece muchos reparos se sigue usando porque el balance general demuestra que en la práctica es una de las formas más sencillas para abordar el problema de la investigación de aniones.

En la presente marcha sistemática la descomposición con carbonato de sodio tiene una finalidad más amplia, pues no sólo se emplea para investigar los aniones que pasan a la solución alcalina, sino que se investigarán los cationes que precipitan. Puede preverse, de acuerdo con los conocimientos generales, que el tratamiento (calentamiento y concentración) con un exceso moderado de CO_3Na_2 provocará las siguientes separaciones entre los constituyentes que faltan investigar; permanecen disueltos en la solución alcalina formando el **grupo 4º** de esta marcha, el K^+ y los aniones PO_4^{3-} , F^- , Ox^{2-} (oxalato), BO_2^- ; los cationes que originan carbonatos o hidróxidos insolubles quedarán precipitados formando el **grupo 5º**: Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} ; además, otros constituyentes agregados en la marcha quedarán en la solución alcalina (ClO_4^- , Cl^- , Na^+), en tanto que el NH_4^+ sería eliminado.

De acuerdo a los antecedentes que se poseen por el empleo del carbonato de sodio en la investigación de aniones pueden preverse las siguientes dificultades: 1º) Según la alcalinidad del medio (concentración del CO_3Na_2) pueden pasar en solución los siguientes cationes: Zn^{++} y Al^{+++} en proporción apreciable; Co^{++} , Ni^{++} y Fe^{+++} en pequeña proporción; el Mg^{++} en forma irregular por eliminación imperfecta de las sales de NH_4^+ y aún por formar complejos solubles. La formación de complejos solubles puede ser una causa general de pasaje de cationes en solución. 2º) Los aniones pueden quedar retenidos en el precipitado, ya sea por una descomposición imperfecta de las sales insolubles que precipitan al cambiar la reacción del medio o por absorción y adsorción del precipitado de los cationes, en especial por los hidróxidos de Fe^{+++} , Cr^{+++} y Al^{+++} .

La retención de aniones en el precipitado no sólo puede hacer fracasar la investigación de los mismos en la solución alcalina sino que perjudica la investigación de cationes provocando interferencias que obligan a realizar marchas especiales.

El problema se presentaba difícil y se comenzó por estudiar experimentalmente el grado de esas interferencias y ver hasta dónde era posible salvarlas para desarrollar una técnica que permitiera, dentro de límites aceptables, la investigación simultánea de los aniones y cationes presentes en la solución a esta altura de la marcha.

El estudio general del problema coordinado con una serie de ensayos permitió establecer algunas normas para el posible desarrollo de la técnica:

1º) Regular la cantidad de CO_3Na_2 y la forma de conducir la descomposición como para evitar el pasaje de cationes en solución y reducir al mínimo la retención de aniones en el precipitado.

2º) Siendo difícil evitar el pasaje de cationes en solución se buscó la forma de recuperarlos, para lo cual, la solución alcalina se acidula con HCl , luego se alcaliniza con NH_3 y adiciona sulfuro; en esta forma se logra precipitar cuantitativamente todos los cationes, excepto el Mg^{++} que, en forma irregular, pasa en solución.

Esta recuperación puede provocar la coprecipitación de aniones, pero se estimó y luego las experiencias lo comprobaron, que dadas las pequeñas cantidades de cationes que pasan, el arrastre carece de importancia.

3º) Efectuando dicha recuperación de cationes, era inclinar las posibilidades de investigación para los mismos, y hasta cierto punto, en detrimento de los aniones; en el desarrollo total de la técnica se prefirió esa posición porque la investigación de los aniones es más sencilla.

4º) Teniendo en cuenta que los aniones más probablemente retenibles son el $\text{PO}_4\equiv$, $\text{Ox}^=$ y F^- , se debe prever su eliminación y evitar su interferencia en la investigación de los cationes del precipitado. Como el HF es relativamente volátil y el $\text{Ox}^=$ se puede oxidar a CO_2 , basta tratar el precipitado de G. 5º con HNO_3 conc. y clorato de potasio; evaporando luego a sequedad se elimina esos aniones; además, ese proceso facilita la investigación del Cr por oxidación al estado de $\text{CrO}_4^=$ y la separación del Mn al estado de MnO_3H_2 , resultando así una operación ventajosa en varios aspectos; respecto al $\text{PO}_4\equiv$ que puede persistir a dicho tratamiento, se eliminará luego por la técnica del Fe^{+++} .

5º) Otro hecho que fué necesario prever fué la separación del Ba y Sr ; dado que el G. 5º está formado por dos precipitados: el precipitado de la doble descomposición con CO_3Na_2 que en la técnica denominamos P_1 y el precipitado de la recuperación de los cationes

que pasan a la solución alcalina, y que llamamos P_2 : como este precipitado contiene sulfuro, el tratamiento directo de los precipitados con HNO_3 puede originar $SO_4^{=}$ el que a su vez daría SO_4Ba y SO_4Sr insolubles. Ese inconveniente fué salvado tratando separadamente los dos precipitados, ya que Ba^{++} y Sr^{++} precipitan cuantitativamente en P_1 , la investigación y separación se realiza sobre P_1 .

6º) Inclusión del acetato. La inclusión de este anión en una marcha sistemática presenta muchas dificultades y muchos autores prefieren investigarla en una fracción independiente.

Una de las formas para incluirlo está basada en la relativa volatilidad del ácido acético; si una solución de ese ácido se destila, al destilar la mitad de su volumen, pasa aproximadamente el 40 % según las tablas de Duclaux; si la destilación se realiza en presencia de un exceso de ácido fijo la proporción debe ser bastante mayor; aún teniendo en cuenta la imperfección de esa separación es una forma sencilla de aislarlo y poder aplicar reacciones de identificación.

Durante la presente marcha sistemática puede haber varias oportunidades de efectuar la destilación; en primer término, podría hacerse en el primer grupo (G. 1º) después de investigar los aniones que dan más fácilmente productos volátiles; bastaría diluir la solución y destilar para separar el ácido acético, pero ese momento tiene el inconveniente que la dilución y prolongado calentamiento puede originar la precipitación de compuestos hidrolizables (Sn, Sb, Bi) entorpeciendo la investigación; posteriormente podría hacerse ya sea en la solución después de la precipitación del grupo del H_2S . o en la solución alcalina del 4º grupo; pero teniendo en cuenta que durante la doble descomposición el precipitado de G. 5º (P_1) puede retener acetato como acetato básico, se prefirió hacerlo como una operación preliminar antes de la doble descomposición. La técnica que se detallará más adelante es: diluir a unos 7 ml. la solución que viene de la precipitación del grupo anterior y destilar recogiendo unos 3,5 ml. de destilado; en esa operación al mismo tiempo que se separa el acetato se elimina casi totalmente el H_2S . La destilación a esta altura de la marcha y en las condiciones de acidez y concentración establecidas no perjudica la identificación de otros aniones relativamente volátiles (F^- , BO_2^-).

La parte experimental tuvo dos etapas: 1º) ajuste de la técnica; 2º) verificación de la misma con problemas variados y complejos. La rectificación de detalles técnicos fué frecuente, pues al variar la naturaleza de los problemas aparecieron imperfecciones, viéndonos obligados a realizar varios centenares de problemas antes de concretar una técnica general y conveniente para los grupos del carbonato de sodio.

Los ensayos se distribuyeron en tres series principales:

a) Cationes aislados en pequeñas cantidades, en presencia de los aniones adicionados durante la aplicación de la marcha (ClO_4H y HCl).

b) Cationes en gran proporción teniendo como base un catión del grupo (G. 5º) en cantidad de 10 mg. en presencia de pequeñas cantidades (mg. 0,5 a 1) de los demás cationes y aniones de los grupos G. 4º y G. 5º.

c) Igual a b), pero tomando como base un anión en cantidad de 10 mg.

Expondré a continuación un resumen de las posibilidades o límites de investigación de los distintos elementos en esas proporciones, por la técnica que finalmente se adoptó y que más adelante se describe.

Tomando como base el enturbiamiento de la solución después del tratamiento con el CO_3Na_2 (concentración a 1 ml. y dilución posterior con 3 ml. de agua) para los cationes aislados pueden establecerse las siguientes posibilidades: el enturbiamiento es apreciable en presencia de mg. 0,5 de: Ca^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Mn^{++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} y Co^{++} ; en forma irregular, Al^{+++} , Ni^{++} y Mg^{++} ; el Zn^{++} por lo general queda en solución (solución límpida).

En cantidad de 1 mg. todos los cationes nombrados producen enturbiamientos apreciables aunque hay irregularidad con el Zn^{++} y Mg^{++} ; es interesante destacar que el Zn^{++} en las condiciones de esta técnica tiende a quedar más fácilmente en solución que el Al^{+++} .

Aplicando la técnica de recuperación en la solución alcalina, es decir, acidulando con HCl y reprecipitando con NH_3 y $\text{S}^{=}$, es fácil investigar todos los cationes en cantidades de mg. 0,5; el Mg^{++} debe buscarse luego por la reacción del $\text{PO}_4^{=}$.

Los ensayos con gran exceso de cationes verificaron la tendencia a fijar aniones, lo que trae, como hemos visto, una doble consecuencia: pérdida de aniones si sólo se investiga en la solución alcalina, e interferencias de esos aniones en la investigación de los cationes.

La retención del $\text{PO}_4\equiv$ es bien apreciable con casi todos los cationes; aun en cantidad de mg. 0,75, en muchos problemas resulta difícil su caracterización en la solución alcalina; esa dificultad ha sido salvada estableciendo su investigación en el precipitado de G. 5º, que se vió favorecido por la sensibilidad de la reacción nitromolíbica; en general, basta destinar $1/10$ de la solución nítrica de los precipitados para la investigación del $\text{PO}_4\equiv$.

Como el $\text{PO}_4\equiv$ es relativamente estable al tratamiento con HNO_3 y ClO_3K debió preverse su separación en la marcha analítica del G. 5º. Como veremos más adelante la técnica se coordinó realizando la investigación previa del Cr^{+++} y Fe^{+++} , si luego el $\text{PO}_4\equiv$ es precipitado en medio acético con un exceso de Fe^{+++} no sólo es posible separar el $\text{PO}_4\equiv$ sino que el Fe^{+++} actuando como colector del $\text{Al}(\text{OH})_3$, permite la separación del Al^{+++} y el precipitado se puede utilizar para caracterizar dicho ion; de modo que, se ha previsto la separación del $\text{PO}_4\equiv$ con la investigación simultánea del Al^{+++} en un proceso general, que resulta independiente de la posible presencia del $\text{PO}_4\equiv$.

La retención del F^- y Ox^- es igualmente muy apreciable con muchos cationes; la falta de una técnica sencilla para su investigación en el precipitado G. 5º, fué una de las causas que obligó a elevar el límite de investigación de dichos aniones a la cantidad de 1 mg.

En general, la técnica propuesta permite caracterizar bien el F^- y oxalato cuando están en cantidad de 1 mg. frente a 10 mg. de cualquiera de los componentes de los grupos G. 4º y G. 5º, con la sola excepción de la investigación de F^- en presencia de 10 mg. de Mg^{++} , pues sólo es posible identificar el F^- cuando está en cantidades superiores a los 2 mg.

Aunque por el momento no hemos realizado un estudio especial sobre esta destacada interferencia, posiblemente coordinen dos factores para producirla: la retención por el precipitado y formación de complejos estables que impiden la precipitación del F_2Ca .

La influencia del F^- y Ox^- retenidos en el precipitado G. 5º en la investigación de los cationes, aparentemente ha sido salvada por la

eliminación y destrucción durante el tratamiento con HNO_3 c. y ClO_3K , y aunque esa acción no fuera decisiva, en las experiencias realizadas no se han observado interferencias imputables a la presencia de esos aniones.

Respecto a la investigación del BO_2^- , en cantidad de mg. 0,75 no ha ofrecido ninguna dificultad en la solución alcalina; además, si existe retención en el precipitado del G. 5º, aplicando el tratamiento con HNO_3 y ClO_3K no se ha comprobado la menor interferencia.

Las dificultades de la investigación de pequeñas cantidades de cationes en presencia de grandes cantidades de uno de ellos cae dentro del problema general de las marchas que separan conjuntamente los cationes que precipitan con el NH_3 y el $\text{S}(\text{NH}_4)_2$, pues la posible presencia del Ca^{++} y Mg^{++} en el precipitado G. 5º, no altera mayormente las dificultades de esa técnica clásica.

La técnica desarrollada en esta marcha para el grupo G. 5º, además de coordinar con la eliminación de las interferencias posibles por arrastre de aniones es bastante ágil y sencilla; los límites de investigación en presencia de 10 mg. de un catión del grupo son, en general, de mg. 0,5 de los otros constituyentes del grupo, para el Zn^{++} es de mg. 0,75 debido a las dificultades de su caracterización en presencia de mucho Co^{++} , Ni^{++} , Cr^{+++} y Fe^{+++} ; con todo, debido a las dificultades de investigación por interferencias de aniones, también se llevó el límite general de investigación a mg. 0,75 para el Ca^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Al^{+++} y Mg^{++} .

En las experiencias con exceso de aniones se observa una influencia irregular al posible pasaje de cationes en solución; en el caso del Mg^{++} el exceso de $\text{PO}_4^{=}$ facilita su precipitación en el grupo G. 5º.

Debido a la irregularidad del comportamiento del Mg^{++} y siendo difícil prever siempre su posición, se ha previsto su investigación en los dos grupos (G. 4º y G. 5º). Dada la sensibilidad de la reacción del $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$ y tomando como límite la cantidad de mg. 0,75 de Mg^{++} , ha sido siempre fácil su caracterización; aún en el caso del G. 4º, donde sólo se destina $\frac{1}{4}$ de la solución final.

La investigación de aniones en presencia de un exceso de uno de ellos, encontró como mayor dificultad la falta de una técnica sencilla para la separación de la mezcla de fosfato, oxalato y fluoruro de calcio; al final se ajustó una técnica basada en la mayor solubilidad del fosfato de calcio recientemente precipitado en ác. acético diluído;

esa dificultad fué una de las causas que obligó a llevar como límite de investigación del F^- y oxalato a la cantidad de 1 mg.

Resumen

De los ensayos realizados en mezclas complejas y variadas aplicando la técnica que se describe a continuación y en presencia hasta de 10 mg. de un constituyente cualquiera de los grupos G. 4º y G. 5º es posible, en general, identificar los otros constituyentes, en estos límites:

mg. 0,5 de: Fe, Cr, Mn, Co y Ni.

mg. 0,75 de: Ca, Ba, Sr, Mg, K, Al, Zn, PO_4^{3-} y BO_2^- .

mg. 1,00 de: F^- , Oxalato y acetato.

Los límites se han establecido para reacciones nítidas y según la naturaleza de los problemas pueden ser bastante más inferiores; exceptuando el caso del F^- , que en presencia de 10 mg. de Mg, sólo se obtienen reacciones seguras cuando está en cantidades superiores a 2 mg.

Esquema técnico de los grupos 4º y 5º

La técnica se desarrolla en tres partes: I) Separación de los grupos 4º y 5º. II) Análisis de la solución alcalina: grupo 4º. III) Análisis del precipitado (P. y P₂ del esquema): grupo 5º.

Las operaciones se pueden conducir en forma paralela, pero para evitar confusiones se deben rotular con el número de la operación correspondiente. En este esquema los números marginales indican la operación, que a su vez es comentada en las observaciones al esquema.

D) Separación de los grupos 4º y 5º

- (1) La solución proveniente del 3^{er.} grupo se hierve para eliminar el H_2S . Si interesa investigar el acetato se trasvasará a un matraz de 50 ml.; se diluye con agua a unos 7 ml. y se destila la mitad. La solución pasa a vaso y sigue a (2).

- (2) Se agrega CO_3Na_2 hasta r. al.; luego un exceso de 1,5 a 3 ml.
- (3) Se concentra a consistencia siruposa (~ 1 ml.); luego se adiciona 3,5 ml. de agua.
- (4) Centrifugar bien $\left\langle \begin{array}{l} \text{P}_1. \text{ Pasa a } 5^\circ \text{ grupo (16).} \\ \text{S. Pasa a (5).} \end{array} \right.$
- (5) S. + HCl. c. (r. ac.) B. A. E. + NH_3 (r. al.) + S^- .
 Centrifugar $\left\langle \begin{array}{l} \text{S. } 4^\circ \text{ grupo. Pasa a (6).} \\ \text{P}_2. \text{ Pasa a } 5^\circ \text{ grupo. Se une en (17).} \end{array} \right.$

II) Análisis de la solución alcalina. Grupo 4º

Incluye: PO_4^{3-} , F^- , Ox^- (oxalato), BO_2^- , Mg^{++} , K^+

- (6) S. + V. de Ca Cl_2 . B. A. E. unos 4' + Ca Cl_2 a P. P. < S. pasa (13); P. a (7).
- (7) P + 1 ml. agua. Agitar + II. ác. acético. Agitar 1':
 $\left\langle \begin{array}{l} \text{S. límpida. Pasa a (12).} \\ \text{S. turbia. Pasa a (8).} \end{array} \right.$
- (8) S. turbia + XX. HNO_3 . B. A. E. (1') + Agua de Br. Enfriar bien + II. Ca Cl_2 + NH_3 r. al. Agitar (1') + A. acético r. ac. + II exceso. Agitar. < P. pasa (9); S. pasa (12).
- (9) P. + unas XV de HNO_3 + 1 ml. agua. B. A. E. (1') + II. de MnO_4K^- . **Decolora = Oxalato.** Sigue a (10).
- (10) Adicionar MnO_4K hasta color violeta + NO_2K a decoloración. Enfriar bien + II de Ca Cl_2 + NH_3 r. al. Agitar + ác. acético r. ac. + II exceso. Agitar < S. T.; P. pasa (11).
- (11) P. + 1 ml. agua + I. de NH_3 + II. de ác. acético. Agitar. **P = Verificar F^- .**
- (12) S. acética que viene de (7) u (8) + II. de Ca Cl_2 + NH_3 r. al. B. A. E. (1'). **P. = Verificar PO_4^{3-} .**
- (13) S. viene de (6). Se coloca en B. A. E. adicionando oxalato NH_4 hasta P. P. < P. T.; S. se divide: $\frac{1}{4}$ pasa a (14), $\frac{3}{4}$ pasa a (15).
- (14) $\frac{1}{4}$ S. + V. de PO_4^{3-} + V. de NH_3 . Enfriar y agitar unos 3'. **P. cristalino = Mg^{++} .**
- (15) $\frac{3}{4}$ S. + V. de CO_3Na_2 . Pasar a cápsula. Evaporar a sequedad. Residuo + XV de HCl. Agitar; luego + XV de HCl c. Agitar.

Dejar decantar. Pasar solución otra cápsula. Investigar, al toque con papel cúrcuma. **Color rojo** = BO_2^- ; luego adicionar unas X. de HNO_3 c. Evaporar. Calcinar. Residuo + XX de HNO_3 c. Evaporar. Calcinar. Tomar residuo con unas X de agua + II. ác. acético + X. de R. cobaltinitrito. **P. amarillo** = K^+ .

III. Análisis del 5º grupo. Precipitados P_1 y P_2

Incluye: Ba^{++} , Sr^{++} , PO_4^{\equiv} , Mn^{++} , Cr^{+++} ,
 Fe^{+++} ; Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} ; Ca^{++} , Mg^{++}

- (16) P_1 : Disolver en HNO_3 . Evaporar a sequedad + 1 a 2 ml. de HNO_3 c. < S_2 pasa a (17); P. (posible presencia de Ba^{++} , Sr^{++}). Lavar con 1 ml. de HNO_3 c., luego disolver en 1 a 2 ml. de agua + NH_3 r. al. < P. T.; S. + V. de $\text{CrO}_4(\text{NH}_4)_2$ al 5%. Observar 1'. **P = Verificar Ba^{++} . + $\text{CrO}_4^=$ a P. P. < S. límpida, superponer y dejar en contacto unos 30" su volumen de alcohol. Agitar. P. = Verificar Sr^{++} .**
- (17) P_2 : Disolver en HNO_3 . Mezclar con S_2 que viene del (16). Separar unas V gotas ($1/10$ de la mezcla). Investigar PO_4^{\equiv} ; el resto se pasa a vaso, agregar unos 0,25 de ClO_3K . Evaporar a sequedad sobre un B. A. E. Residuo + X. de HNO_3 + 3 ml. de agua. Tratar de disolver en B. A. E. Si queda turbia < S. pasa a (18). **P. marrón = Verificar Mn^{++} .**
- (18) S. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Si el color excluye } \text{CrO}_4^=. \text{ Pasa a (19).} \\ \text{Amarilla. Posible } \text{CrO}_4^=; + \text{I. de } \text{H}_2\text{O}_2. \text{ Azul} = \text{Cr}^{+++}. \text{ Ca-} \\ \text{lentar, adicionar } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ por gotas hasta destruir } \text{CrO}_4^=, \\ \text{luego II de } \text{NO}_2^-. \text{ S. pasa a (19).} \end{array} \right.$
- (19) Hacer reacción al toque con ferrocianuro. **Mancha azul** = Fe^{+++} . S. pasa a (20).
- (20) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Presencia de } \text{Fe}^{+++}. \text{ Si se estima poco, agregar V. de } \text{Fe}^{+++}. \\ \text{Pasa a (21).} \\ \text{Presencia de } \text{Cr}^{+++}. \text{ Agregar de V a XII de } \text{Fe}^{+++}. \text{ Pasa a (21).} \\ \text{Ausencia de } \text{Fe}^{+++} \text{ y } \text{Cr}^{+++}; + \text{NH}_3 \text{ r. al. Observar. Posibi-} \\ \text{lidad: a) y b).} \end{array} \right.$
- a) No precipita. Pasar a (23).
- b) Precipita. Disolver en HCl luego + V. de Fe^{+++} . Pasar a (21).

- (21) S. viene de (20); + V. de ác. acético + NH_3 , gotas espaciadas hasta r. al. + ác. acético r. ac., luego II. de exceso. Diluir con agua a unos 5 ml. Colocar en B. A. E. unos 5' < P, pasa (22); S. pasa a (23).
- (22) P. (investigar Al^{+++}); P. + X. de KOH. Poner en B. A. E. unos 3'. Diluir con 4 ml. de agua. Poner en B. A. E. otros 3'. Agitar frecuentemente en todo el proceso. < P. T.; S. + HCl c. hasta r. ac.; luego NH_3 a r. al. Calentar B. A. E. unos 2'. **P. gelatinoso = Al^{+++} .**
- (23) S. Viene de 20 (caso a) o de 21; adicionar NH_3 hasta r. al., luego III de exceso; adicionar $\text{S}^=$ (sulfuro) hasta P. P. < S. (también cuando el $\text{S}^=$ no da precipitado); pasa a (27). P. Pasar a (24).
- (24) P. $\left\{ \begin{array}{l} \text{P. blanco o gris. Verificar } \text{Zn}^{++}. \\ \text{P. negro, + 2 ml. de agua + 1 ml. de HCl. Agitar unos 2'.} \\ \text{< S. pasa a (25); P. si es abundante repetir el trata-} \\ \text{miento. Centrifugar: la S. se une a la anterior; P. pasa} \\ \text{siempre a (26).} \end{array} \right.$
- (25) S. viene de (24) + V. de HNO_3 c. Evaporar sequedad. Residuo, disolver con X. de agua y II. de HCl., luego agregar exceso de KOH (unas VIII gotas). Hervir suave + 2 ml. de agua. Pasar a tubo. Poner unos 2' en B. A. E. < P. T.; S. + ác. fórmico, r. ac.; luego II de exceso. Precipitar con $\text{S}^=$ (técnica inversa, empleando ácido fórmico). P. blanco o gris = Zn^{++} .
- (26) P. negro (viene de (24) + XV de HCl c. + III de HNO_3 c. Disolver en B. A. E. + 1 ml. de agua. Pasar a vaso. Evaporar a sequedad. Disolver residuo en 1 ml. de agua. Dividir en dos partes: a) y b).
- a) + SCN. NH_4 sólido + III acetato NH_4 y + III de ác. tartárico + alcohol amílico. Agitar. Color azul = Co^{++} .
- b) + NH_3 r. al., luego III en exceso. R. al toque con dimetilglioxima. Mancha rosada = Ni^{++} .
- (27) S. (viene de 23) + V. de oxalato de NH_4 . Colocar en B. A. E. unos 4'. P. blanco = Ca^{++} . Pasa a (28).
- (28) Adicionar oxalato hasta P. P. < P. = Ca^{++} ; S. límpida + V. de NH_3 c. + V. de PO_4^{\equiv} . Agitar unos 3'. P. cristalino = Mg^{++} .

INDICACIONES Y OBSERVACIONES A LOS ESQUEMAS DE G. 4º Y G. 5º

D) Separación de los grupos 4º y 5º

(1) Si no interesa la investigación del acetato, se pasa la solución que viene del grupo anterior a un vasito y se hierve suavemente para eliminar el exceso de H_2S ; vestigios de $S=$ no molestan en la realización de esta técnica. Si se desea investigar dicho anión, la solución se pasa a un matraz de Erlenmeyer de 50 ml. y se diluye a un volumen de unos 7 ml., luego se ajusta un tapón de goma con un tubo de desprendimiento doblemente acodado, cuyas medidas son alrededor de: 6 mm. diámetro interno, 80 mm. de tramo ascendente sobre el tapón, 180 mm. tramo horizontal que conviene hacerlo ligeramente descendente y 180 mm. de tramo descendente; esta extremidad, en el momento de iniciar la destilación, se introduce en un tubo que se refrigera sumergiéndolo en agua fría. El matraz se calienta en forma de mantener una destilación lenta que asegure la condensación de los vapores, se recogerá aproximadamente unos 3,5 ml. o sea la mitad del volumen primitivo; la solución pasa a operación (2).

La investigación del acetato en el destilado puede hacerse por varias reacciones; la reacción del óxido de cacodilo aunque no es específica, pues la pueden dar otros ácidos orgánicos, tiene la ventaja de su sencillez y sensibilidad; los autores de esta marcha piensan estudiar las reacciones basadas en la formación de acetona; ensayos realizados empleando la reacción con el lantano fracasaron por ser fácilmente inhibida por interferencias que pueden aparecer en esta marcha.

La reacción del óxido de cacodilo se realiza: se pasa el destilado a una cápsula y se alcaliniza con CO_3Na_2 agregando V gotas en exceso, se evapora a sequedad; se mezcla bien con un poco de As_2O_3 (criterio experimental): se calienta progresivamente tomando con cuidado el olor de los gases, un olor aliáceo penetrante indica la presencia de acetato. Conviene que cada operador practique reacciones testigos sin acetato y con pequeñas cantidades de acetato (mg. 0,5).

(2) Al neutralizar la solución con CO_3Na_2 conviene observar la formación de precipitado, como también durante la concentración; el exceso de CO_3Na_2 (2 a 3 ml.) se regula por la cantidad de precipitado.

(3) La concentración de la solución se realiza con llama baja, sosteniendo el vaso con una pinza se agita constantemente para evitar proyecciones; la evaporación se continúa hasta consistencia siruposa o un volumen aproximado de 1 ml., luego se diluye con unos 3,5 ml. de agua.

(4) Si al efectuar la centrifugación decanta mal el precipitado, se calienta suavemente (si se calienta mucho pueden disolverse los cationes anfóteros); si persiste la dificultad, se separa la solución turbia que se calienta a B. A. S. y se agita alternativamente; luego se centrifuga intensamente. Una ligera turbidez de la solución no molesta mayormente. Los problemas con mucho Cr^{+++} son los que ofrecen mayor dificultad en esta parte de la marcha.

(5) La solución se acidula con HCl (c.), adicionando II gotas por vez y agitando, cuando no se produce más efervescencia intensa, se verifica la acidez y se agrega II gotas en exceso. Se coloca en B. A. E. agitando periódicamente para eliminar el CO_2 , pues luego puede precipitar con Ca^{++} .

La solución se alcaliniza con NH_3 , posible precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, sin separar el precipitado, se agrega I gota de S^- ; el sulfuro precipita el Zn^{++} , Co^{++} y Ni^{++} que generalmente pasan en pequeña cantidad; sólo en el caso que el precipitado es abundante se adiciona otra gota de S^- ; un exceso puede molestar posteriormente. Separado el precipitado (P_2), la solución puede pasar algo coloreada por vestigios de sulfuros coloidales que luego las sales cálcicas floculan, pero sin llegar a molestar en la marcha.

II) Análisis del grupo 4º (solución alcalina)

(6) La solución amoniacal adicionada de un exceso de Ca^{++} precipita: $\text{PO}_4^{=}$, F^- y Ox^- ; cuando hay pequeñas cantidades del último, precipita en forma lenta y se debe dejar a B. A. E. unos 3'; si no se observa precipitado conviene agregar I. de NH_3 y II. de CaCl_2 dejando otros 2'; durante el proceso el tubo será agitado a cortos intervalos. Cantidades apreciables de BO_2^- y SO_4^- pueden precipitar, dando falsos precipitados del grupo; dichos precipitados molestan poco, al igual que pequeñas cantidades de CO_3Ca .

(7) El oxalato de Ca, al precipitar lentamente tiende a dar cristales semitransparentes que se adhieren al tubo pudiendo pasar inad-

vertidos; por ello se recomienda: centrifugar y decantar siempre la solución, luego se agrega al tubo 1 ml. de agua y se agita como para poner en suspensión todo precipitado adherido; sólo en el caso que la opalescencia sea muy tenue se descartarán los aniones de este grupo.

Si al adicionar las II gotas de acético el precipitado se disuelve totalmente, la única posibilidad es la presencia de PO_4^{\equiv} y se pasa directamente a (12). Si la solución queda turbia, sin separar el precipitado, pasa a (8).

(8) El precipitado se disuelve con cantidades graduales de HNO_3 hasta XXX gotas; si calentado a B. A. E. no se disuelve totalmente, se centrifuga y el precipitado se despreja; en cualquier caso a la solución caliente se agrega ligero exceso de agua de Br (color amarillo pálido) y se deja actuar algún minuto en caliente; en esta forma se asegura la oxidación de posibles reductores que luego harían dudosa la investigación del $\text{Ox}^=$.

(9) Para mayor seguridad, el posible oxalato ha sido reprecipitado; luego, disuelto en HNO_3 debe consumir por lo menos II de MnO_4K 0,1 N. La reacción se realiza fuera del baño y la decoloración que al principio presenta cierta inercia, debe producirse luego con rapidez; la decoloración por sustancias extrañas, por lo general es gradual.

(10) Como el $\text{Ox}^=$ interfiere en la investigación del F^- , se debe destruir totalmente adicionando MnO_4K hasta coloración rosada; si la cantidad de $\text{Ox}^=$ es grande se debe reforzar la acidez con HNO_3 y emplear un MnO_4K más concentrado (0,5 N); el NO_2^- se adiciona para destruir el exceso de MnO_4K y disolver el MnO_3H_2 que pudo formarse. También el PO_4^{\equiv} interfiere en la investigación del F^- ; su separación se asegura haciendo con cuidado las dos precipitaciones (8 y 10). Se establecieron que las condiciones más efectivas eran: 1º) emplear un ligero exceso de Ca^{++} ; 2º) hacer la precipitación en frío; 3º) dejar envejecer los precipitados en medio amoniacal poco tiempo y en frío (1'); 4º) igualmente en medio acético moderado; el ácido acético se agrega por gotas hasta reacción ácida al tornasol adicionando II gotas en exceso.

Si las reprecipitaciones se hacen en caliente o se prolongan los tiempos, tiende a precipitar el fosfato de calcio y la separación resulta defectuosa. Como el F_2Ca tiende a quedar al estado coloidal es necesario prolongar la centrifugación; si es muy rebelde, debe agitarse intensamente y calentar poco tiempo en forma suave.

(11) Si al final de (10) la solución queda límpida o la opalescencia es muy tenue, puede descartarse la presencia de F^- ; si el enturbiamiento es aparente se procede a su confirmación, para lo cual es separado por centrifugación y se lava en forma indicada. La mejor forma de identificarlo sería la reacción del grabado o la del F_4Si ; pero asegurada la destrucción total del $Ox=$ y la separación del $PO_4\equiv$, la reacción sobre el sulfocianuro férrico (decoloración por formar el F^- un complejo estable con el Fe^{+++}) resulta sencilla y bastante segura. El precipitado se trata con 1 ml. de agua y II de HCl, en un tubo testigo se ponen los mismos reactivos en igual cantidad, a cada tubo se agrega por gotas, hasta III, solución de sulfocianuro férrico; si en el tubo problema se observa una neta decoloración puede afirmarse la presencia de F^- .

Como el sulfocianuro férrico se altera, se prepara en el momento mezclando: 2 ml. de $SCN.NH_4$, 0,1 N y I. de $Fe Cl_3$ al 5 %.

(12) El $PO_4\equiv$ se investiga bien en la solución de la reprecipitación (8), aún en presencia de cantidades apreciables de F^- y $Ox=$; con todo, conviene verificar la presencia del $PO_4\equiv$ en el precipitado; para lo cual se separa por centrifugación y se disuelve en unas X de HNO_3 en caliente, luego se agregan XX. de R. nitromolibdico (fórmula corriente). Agitar unos 2' en B. A. muy suave. P. amarillo, confirma el $PO_4\equiv$.

(13) El exceso de Ca^{++} se elimina con oxalato de NH_4 ; esta precipitación conviene realizarla después de la operación (6) y dejar un tiempo en B. A. E. para facilitar la conglomeración del oxalato de Ca; luego de centrifugar la solución límpida se divide en dos partes desiguales: $\frac{1}{4}$ pasa a (14) para investigar el Mg^{++} ; el resto pasa a (15) para la investigación de BO_2^- y K^+ .

(14) Como el Mg, en ausencia de cationes o de $PO_4\equiv$ que facilitan la precipitación en el grupo G. 5º, puede quedar en solución; se ha previsto su investigación en este grupo. Dada la sensibilidad de la reacción del PO_4NH_4Mg y dentro de las concentraciones de esta marcha basta operar con $\frac{1}{4}$ de la solución.

(15) Investigación de BO_2^- . La adición de HCl concentrado además de precipitar el exceso de sodio como NaCl, deja la solución en condiciones para la investigación del BO_2^- con el papel de cúrcuma. Este papel se prepara humedeciendo un papel de filtro con tintura de cúrcuma cuya sensibilidad ha sido verificada; luego, se seca colocán-

dolo en un vidrio de reloj sobre un vaso de agua en ebullición. Para realizar la reacción se humedece con una o dos gotas de la solución ácida decantada y se seca en la misma forma; una mancha rojiza, que I. de NH_3 ennegrece, identifica el BO_2^- .

Investigación de K. Las operaciones posteriores se justifican para eliminar totalmente el NH_4^+ que interfiere en las reacciones del K. Para lograr máxima sensibilidad, conviene hacer la reacción en solución concentrada, ligeramente acética y con exceso de reactivo (cobaltinitrito de sodio); como éste se altera, y para poder apreciar la relativa importancia del K^+ contenido en el problema, se hace una reacción comparativa con 0,1 mg. de K en 0,5 ml. de agua y II de ácido acético.

III) Observaciones al 5º grupo

(16) El precipitado P_1 se disuelve en 1 a 2 ml. de HNO_3 en B. A. E.; si queda un residuo (posible MnO_2), se adiciona II de NO_2^- . Se pasa a un vaso, se evapora con cuidado a esquadad; el residuo debe quedar seco pero evitando la calcinación. Sobre el residuo frío se agrega de 1 a 2 ml. de HNO_3 c. ($D = 1,40$), con una varilla y durante 1' se trata de triturar para disolverlo; luego, tratando de arrastrar el residuo, se pasa a un tubo, si queda residuo en el vaso, se arrastra con 1 ml. de HNO_3 c. Se centrifuga con cuidado ya que se trata de HNO_3 c. La solución decantada pasa a (17) y se une a la solución de P_2 en HNO_3 . Si el tratamiento con el HNO_3 c. deja un residuo blanco es probable la presencia de Ba^{++} y Sr^{++} ; cuando existen cantidades apreciables de Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} o Ni^{++} pueden dejar algún residuo, pero aplicando la técnica, no interfieren en la investigación del Ba^{++} y Sr^{++} .

Se confirma la presencia del Ba^{++} y Sr^{++} en los precipitados de cromato, separándolos por centrifugación; luego se mezclan con X de H_2SO_4 y II de H_2O_2 ; se coloca en B. A. E. unos 2'; un precipitado blanco confirma en cada caso el Ba^{++} o Sr^{++} . En el caso del CrO_4Ba conviene lavarlo previamente con 1 ml. de agua y II de ácido acético.

(17) Se disuelve P_2 en HNO_3 ; luego se mezcla con el HNO_3 que viene de (16). Efectuada la mezcla para investigar el $\text{PO}_4^{=}$ retenido en los precipitados de este grupo 5º; se retira una fracción equivalente a $1/10$ parte y se hace la reacción nitromolíbica, ya descrita. La evaporación del HNO_3 con ClO_3K se hace en un vaso colocado en B. A. E.

(técnica descripta); a fuego directo puede haber proyecciones peligrosas; las cantidades establecidas son suficientes para oxidar más de 15 miligramos de Mn^{++} o Cr^{+++} . El precipitado marrón indica la presencia de Mn^{++} , pero conviene verificarlo: se separa por centrifugación y se trata con HNO_3 y PbO_2 en B. A. E. unos 3'. Si la solución toma color violeta (MnO_4^-) se confirma el Mn^{++} . Si la solución está coloreada en amarillo, indica $CrO_4^{=}$ (Cr^{+++}) y basta mg. 0,20 de Cr^{+++} , para dar coloración apreciable. Para confirmar, o en caso de coloración dudosa, se adiciona I. de H_2O_2 ; en presencia de $CrO_4^{=}$, en la zona de difusión se observa que el color vira al azul.

(18) El $CrO_4^{=}$ se destruye calentando suavemente y adicionando gota por vez, H_2O_2 hasta que desaparece el tinte amarillo quedando un color azul claro; debe evitarse un exceso de H_2O_2 , pues luego puede molestar. La adición de NO_2K tiene por objeto destruir tanto vestigios de $CrO_4^{=}$ como exceso de H_2O_2 . Si el color de la solución excluye la presencia de $CrO_4^{=}$ es innecesario todo tratamiento anterior. Es conveniente contar las gotas de H_2O_2 necesarias para destruir el $CrO_4^{=}$ para luego regular el exceso de sal Fe^{+++} en (20).

(19) Investigación del Fe^{+++} por reacción al toque. Se humedece un papel de filtro con I. de solución problema, sobre la mancha se deja caer I de solución de ferrocianuro de K (5 %); una mancha azul o verde intensa identifica el Fe^{+++} . En caso de vestigios dudosos o cuando otros cationes hacen confusa la coloración, se hace una reacción comparativa límite con una solución Fe (I. de Fe^{+++} en 6 ml. de H_2O). El Co^{++} tiende a dar una mancha violeta que por comparación resulta distinta al Fe^{+++} .

(20) La continuidad de la marcha se ajusta a tres posibilidades:

- 1º) En presencia de Fe^{+++} se sigue directamente a (21), si la cantidad de Fe se estima poca, se agrega V gotas de solución Fe^{+++} ; en caso de duda, se agrega siempre.
- 2º) En presencia de Cr^{+++} se agrega Fe^{+++} según la cantidad de H_2O_2 necesaria para destruir el cromato, II de Fe^{+++} por cada gota H_2O_2 , con un mínimo de VI y un máximo de XII gotas de Fe^{+++} ; luego se sigue según (21).

3º) En ausencia de Fe^{+++} y Cr^{+++} se alcaliniza con NH_3 ; si no precipita (observar con cuidado), se excluye la presencia de Al^{+++} y se sigue según (23). Si en medio alcalino se forma precipitado, se disuelve en HCl y después se agregan VI de Fe^{+++} ; se sigue según (21).

(21) La adición de Fe^{+++} en la operación (20) tiene por objeto no sólo separar el PO_4 retenido en el precipitado G. 5º sino también ayudar a coprecipitar el Cr^{+++} y Al^{+++} .

El ajuste de la reacción debe hacerse con cuidado y posiblemente sea la operación que exige mayor atención del operador, pues las condiciones establecidas aseguran una eficiente separación.

La dilución alrededor de 5 ml. y calentamiento prolongado a B. A. E. (4') facilita por hidrólisis la separación del acetato férrico. En general la separación es fácil, pero en algunos casos, particularmente en presencia de mucho Cr^{+++} la solución queda turbia y coloreada por mantener en suspensión coloidal algún compuesto de Fe^{+++} ; en esos casos conviene calentar más tiempo y sin agitar; luego se centrifuga lo mejor posible. Sobre la solución decantada, aún algo turbia, se continúa la marcha y aunque pierde nitidez por la interferencia del Fe^{+++} y Cr^{+++} que pasan en solución, al final se logra resolver bien esos problemas.

(22) La investigación del Al^{+++} . El precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ debe tener el aspecto característico de copos de algodón gelatinoso; si es poco abundante o dudoso, conviene confirmar la presencia del Al^{+++} por la reacción del aluminón (técnica corriente).

Debido a la presencia del Al en los reactivos o aún por el ataque de los recipientes de vidrio, es muchas veces conveniente realizar reacciones comparativas de apreciación.

(23) La precipitación del Zn^{++} , Co^{++} y Ni^{++} , se hacen en medio amoniacal adicionando S^- por gotas y calentando para facilitar la precipitación; se agrega S^- hasta precipitación total (P. P.). Junto con esos cationes precipitan el Fe^{++} y Mn^{++} que quedaron en solución.

(24) Investigación del Zn. En ausencia de Co y Ni, y si el Fe quedó bien eliminado, la presencia de Zn^{++} origina un precipitado blanco que vestigios de Fe colorean frecuentemente de gris. La presencia del Zn^{++} se confirma, separando el precipitado y disolviéndolo

con 1 ml. de HCl y 2 ml. de agua en B. A. E. Centrifugar; a la solución límpida se agregan unas V. de ferrocianuro de potasio al 5 %; un P. blanco o celeste, confirma el Zn^{++} .

En presencia de Co, Ni y Fe, se obtiene precipitados oscuros que enmascara la presencia de Zn^{++} , siendo necesario hacer una separación. La separación del SZn en presencia de SCo y SNi se realiza tratando el precipitado con HCl, N en frío; cuando después del primer tratamiento persiste un precipitado negro abundante (mucho SCo y SNi) se debe hacer un nuevo tratamiento. Las soluciones de esos tratamientos pasan a (25).

(25) Como el HCl N, además del Zn^{++} , disuelve los sulfuros de Fe y Mn, y arrastra algo de Co y Ni, para la investigación del Zn se deben eliminar, para lo cual se precipitan al estado de hidróxidos, luego el Zn se precipita como SZn en medio fórmico; en esas condiciones, al final, es fácil obtener un precipitado característico, aún en problemas con grandes cantidades de Co y Ni.

(26) Investigación del Co y Ni. Si el precipitado de la operación (24), después de tratado con HCl N, no deja un residuo negro, se excluyen ambos cationes.

Durante la operación, el cobalto se revela originando coloraciones azules o verde azuladas, que al diluir con agua pasa al rosado; en caso de duda, se realizará la reacción de identificación sobre la fracción (a).

Sobre otra fracción (b) se investiga Ni^{++} ; la solución se alcaliniza en exceso con NH_3 ; con I gota se humedece un papel de filtro y se seca; sobre la mancha se repite la operación una vez más (en caso de mucho cobalto se repite dos veces); luego la mancha se moja con exceso de solución de dimetilglioxina: una coloración roja o rosada identifica el Ni^{++} .

(27) Investigación del Ca^{++} y Mg^{++} . Se realiza sobre la solución (23), cuidando que sea lo más límpida posible. La precipitación de pequeñas cantidades de Ca^{++} exige un exceso de oxalato y como es lenta debe dejarse unos 3 a 4' en B. A. E. Si el precipitado fuera obscuro o dudoso, se disuelve con HCl y unas gotas de NO_3H calentando en B. A. E. para oxidar toda suspensión coloidal de sulfuro; luego, se reprecipita agregando oxalato y NH_3 . La presencia de Ca^{++} origina un precipitado blanco y pulverulento insoluble en ácido acético; como

el Ca^{++} es una impureza corriente, si el precipitado es tenue debe ser considerado como vestigios dudosos, o sino realizar ensayos en blanco o reacciones comparativas.

(28) Eliminado el Ca^{++} , a la solución se adiciona PO_4^{3-} y NH_3 ; en presencia de Mg (cuando hay poco, en forma lenta) precipita el $\text{PO}_4 \text{Mg NH}_4$; de color blanco, cristalino y denso. Si el aspecto es sucio o dudoso, se trata como en el caso anterior, reprecipitando con PO_4^{3-} y NH_3 .