

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

4ª parte: Estudio del 3^{er}. grupo

- I) Empleo de un sulfuro de amonio de controlada alcalinidad en sustitución del H_2S en análisis cualitativo.
- II) Cationes que precipitan con $S= (H_2S)$ en medio ácido (0,3 N en ClO_4H) 3^{er}. grupo de esta marcha.

JUAN F. SAREDO y varios colaboradores
Instituto de Química. Facultad de Química y Farmacia

FINALIDAD Y RESUMEN

La finalidad de este trabajo es estudiar ese grupo clásico de cationes ajustándolo a las directrices de esta marcha simultánea. Se dividió en dos partes, porque la principal innovación es proponer la sustitución del H_2S por un sulfuro de amonio como agente precipitante. Se estudió la preparación y conservación del reactivo y se estableció la forma de emplearlo sin alterar mayormente la estructura del grupo clásico. Las ventajas son evidentes: se emplea un reactivo líquido de fácil preparación y conservación cuya capacidad precipitante es conocida; como la precipitación se puede hacer en recipiente cerrado no sólo se asegura el aprovechamiento total del H_2S facilitando la saturación de la solución, sino que se evita la expansión a la atmósfera del laboratorio con los inconvenientes de su olor y toxicidad.

Primera parte

EMPLEO DE UN SULFURO DE AMONIO DE CONTROLADA ALCALINIDAD EN SUSTITUCION DEL H_2S EN ANALISIS CUALITATIVO

Colaboraron en esta primera parte
los señores CAYETANO R. CANO MAROTTA e IRIS SCLAVO

La precipitación del 2º grupo clásico de la marcha sistemática de cationes se realiza saturando con H_2S la solución que previamente ha sido ajustada a una acidez clorhídrica 0,3 N; eliminado el Ag^+ y Hg_2^{++} por precipitación al estado de cloruros, en las condiciones establecidas precipitan: As^{+++} , Sn^{++} (Sn^{+++}), Sb^{+++} , Hg^{++} , Cu^{++} , Pb^{++} , Bi^{+++} , Cu^{++} y Cd^{++} ; también precipitan otros cationes menos corrientes.

El empleo del H_2S como reactivo gaseoso en análisis cualitativo tiene los inconvenientes de ser un gas relativamente nocivo, de olor muy desagradable y exigir equipos productores o de conservación bien ajustados; a pesar de esas críticas se sigue empleando por ser difícil establecer métodos de separación para los cationes de ese grupo que lo supere en eficiencia y sencillez.

Es tarea difícil enumerar las modificaciones propuestas que pueden comprender: diseños especiales de aparatos productores y métodos de preparación del H_2S necesario para la precipitación, distribución del gas previamente almacenado, utilización del gas previamente fijado por un reactivo sólido o líquido, reactivos orgánicos que contienen hidrógeno sulfurado en potencia; y por último, los más radicales, que emplean técnicas en las que se prescindan de todo reactivo sulfurado.

La solución que voy a proponer con el fin de evitar o reducir al mínimo los inconvenientes anteriores se me ha ocurrido hace muchos años; una referencia concreta figura en un trabajo presentado a las Jornadas Químicas Rioplatenses en 1942, publicado en la Revista de los Estudiantes de Química de Montevideo, denominada "Ph", N° 1-2, año 1943, pág. 7. La publicación definitiva se fué postergando por no considerar conveniente las técnicas que fuí ensayando.

Preparación y conservación del reactivo

Se prepara una solución normal de amoníaco. La solución se coloca en una botella de cuello largo, probeta o frasco lavador, que se pone en un recipiente más grande, como para permitir un enfriamiento con agua o mejor con hielo, tratando al mismo tiempo de proteger la solución de la luz. Se dispone un equipo cualquiera productor de H_2S capaz de dar una corriente rápida de gas, se une a un frasco lavador, se hace funcionar para desalojar el aire y luego se conecta a un tubo sumergido hasta el fondo del recipiente que contiene el $NH_3 N$; además conviene colocar una pipeta o tubo estirado que se empleará como agitador y para retirar reactivo.

La corriente fijada de H_2S se prolonga un tiempo prudencial variable de acuerdo al equipo y cantidad de solución amoniacal; en nuestro caso, operando con 120 ml. de solución N. de NH_3 en una botella de 200 ml. de capacidad, bastaba alrededor de 45' para conseguir la saturación conveniente, que se aprecia: en un tubo se ponen 2 ml. de agua y II gotas de fenoltaleína, reactivo corriente, luego se agregan II gotas del reactivo a ensayar; si la solución permanece incolora o sólo toma débil color rosado se procede a determinar la capacidad de precipitación del reactivo. En un tubo de centrífuga corriente se pone 2 ml. de solución de sulfato cúprico ($SO_4Cu \cdot 5H_2O$) al 0,8 % (1 ml. contiene 2 mg. de Cu^{++}) se acidula con IV gotas de HCl . 3 N; luego en un tapón de precipitación, preparado como se indicará más adelante, se ponen II gotas del reactivo a ensayar; se tapa el tubo, se agita a intervalos durante unos 2'; se centrifuga y a la solución se agrega por superposición otra gota de reactivo, si la precipitación fué total, la capacidad de precipitación mínima del reactivo es de 2 mg. de Cu^{++} por cada gota. Si no se alcanzó el límite, se continúa la saturación con H_2S hasta conseguir el mínimo fijado.

El ensayo anterior es suficiente; si se desea mayor precisión, basta hacer ensayos con mayores cantidades de Cu^{++} ; esa capacidad precipitante es suficiente para la práctica de análisis semimicro, pues de acuerdo a las relaciones estequiométricas a 2 mg. de Cu^{++} corresponde cantidades muy superiores de los otros cationes del grupo, excepto el As^{+++} que es algo inferior.

Una vez preparado el reactivo se debe proceder de inmediato a su envase para asegurar su conservación; las condiciones esenciales para su conservación son: recipientes llenos, bien cerrados y guardados al abrigo de la luz, pues el contacto con el aire y la luz lo alteran fácilmente.

Los recipientes a emplear pueden ser de diversos tamaños, según la finalidad: para equipos individuales conviene emplear frascos chicos de unos 5 ml. o mejor ampollas de 2 a 5 ml.; para clases colectivas se pueden emplear frascos de mayor capacidad que en el momento de usarlo se distribuyen en frascos chicos; como base se puede establecer que para un análisis completo son necesarios unos 2 ml. de reactivo.

Conviene utilizar frascos de color caramelo, boca angosta y cierre esmeril, pero pueden emplearse frascos corrientes con tapón de corcho poniendo cuidado en asegurar un buen cierre. Los frascos son previamente lavados con agua amoniacal, luego se llenan con el reactivo y se procede a un cierre hermético al aire; empleando una sustancia pastosa inalterable (una mezcla de vaselina sólida y parafina fundidas en partes iguales sirve muy bien) se ajusta el tapón esmeril o de corcho, luego se asegura la aislación cubriendo los bordes exteriores del cierre con la misma sustancia.

El reactivo envasado en esa forma, preferentemente ampollas cerradas a la lámpara, o frascos con cierre esmerilado, guardados en la oscuridad se conservan mucho tiempo (varios años).

Conservamos en el laboratorio un frasco con un reactivo preparado con NH_3 3 N en la iniciación de este estudio (agosto de 1942) que conserva buen aspecto y una capacidad precipitante de 2mg.5 de Cu^{++} por gota de reactivo; también tenemos ampollas preparadas con NH_3 N en noviembre de 1948, que conserva prácticamente el aspecto y capacidad precipitante inicial.

Cuando los frascos son abiertos, el aire altera el reactivo que va tomando color amarillo por la formación de polisulfuro, el tinte amarillo es en general índice de alteración; en la práctica, además de la pérdida de la capacidad de precipitación, tiene el inconveniente de precipitar azufre coloidal al reaccionar en medio ácido, dificultando la observación neta de precipitados; si el reactivo está poco alterado, no molesta mayormente porque el enturbiamiento blanco del azufre no puede confundirse con los precipitados coloreados del grupo 3º; si la alteración es avanzada no conviene utilizar el reactivo.

Si un frasco contiene un buen reactivo y después de ser utilizado es bien cerrado y guardado, puede servir para operaciones a corto plazo.

En el trabajo se emplea la abreviatura sulfuro ($S^=$) para designar el reactivo descripto.

Técnicas de precipitación

La adición directa del reactivo ($S^=$) al tubo que contiene la solución resulta una técnica muy imperfecta, pues no sólo difunde a la atmósfera el H_2S , sino que el reactivo amoniacal al mezclarse con la solución produce zonas alcalinas donde se produce la precipitación de los cationes que precipitan en ese medio; al agitar luego la solución los precipitados se disuelven, excepto el S_{Co} y S_{Ni} que permanecen parcialmente insolubles; aunque la fracción es baja pueden molestar en dos formas:

- 1º) En ausencia de cationes típicos del grupo, la formación de un precipitado negro obliga a realizar toda la marcha, que en la práctica es bastante larga.
- 2º) Tenemos que tener en cuenta la posible presencia del Co^{++} y Ni^{++} en la investigación del grupo típico.

La última objeción tiene poco efecto práctico, pues las cantidades de Co^{++} y Ni^{++} que precipitan, como veremos más adelante, no molestan mayormente; pero la primera objeción constituye una dificultad evidente. Después de muchos ensayos y variantes se estableció que la mejor forma de utilizar el $S^=$ era: empezar la precipitación por técnica inversa y continuar, ya sea por técnica inversa o por técnica del tapón.

Precipitación por técnica inversa.—Ajustada la reacción de la solución, en otro tubo limpio se colocan II a III gotas de Sulfuro ($S^=$) y luego II de $HCl\ O_4$, 3 N, se mezclan en forma suave, inmediatamente se vierte sobre la mezcla la solución a ensayar, se tapa bien con un tapón de corcho y se agita, a intervalos, durante 2 a 3'; la formación de un precipitado coloreado indica la presencia de cationes típicos del grupo. En esas condiciones, aun en presencia de 12 mg. tanto de Co^{++} como de Ni^{++} en un volumen de 3 ml. no origina precipitado persistentes: los cationes típicos se acusan fácilmente variando algo su sensibilidad:

en medio HCl 0,3 N en un volumen de alrededor de 3 ml. dan precipitados aparentes en cantidad de 0mg.1 el: Sn, Sb, As, Hg, Cu, Bi; el medio clorhídrico resta sensibilidad para el Cd^{++} y Pb^{++} , pues la precipitación es neta para cantidades superiores a 0mg.20; si el medio es perclórico también se puede acusar la presencia de Cd^{++} y Pb^{++} en cantidades de 0mg.1.

La influencia de los cloruros en la precipitación del Pb^{++} y Cd^{++} es igualmente neta empleando la técnica de saturación con H_2S .

Una vez establecida la presencia de cationes típicos del grupo se debe proceder a su precipitación total; la aplicación de la técnica inversa para provocar la separación total no resulta práctica, pues obliga a separar el precipitado por centrifugación y repetir otra vez el ensayo hasta que no se forme precipitado. Esta técnica tiene el inconveniente que el precipitado queda fraccionado en distintos tubos, además el trasvasado hace difundir algo de H_2S a la atmósfera; con el fin de mejorar esa técnica de precipitación, en los casos que la técnica inversa acusó la presencia de cationes del grupo, la precipitación total se termina adicionando el reactivo por una técnica que hemos denominado: técnica del tapón.

Precipitación por técnica del tapón.— Se elige un buen tapón de corcho que ajuste bien a los tubos; con un perforador se hace un orificio lo suficiente amplio de modo que se pueda colocar unas III gotas de reactivo ($\text{S}^=$); en general, ese tapón sirve para tapar el tubo durante la precipitación inversa.

Para continuar la precipitación se colocan en el orificio II o III gotas de $\text{S}^=$, se ajusta bien el tapón y se agita bruscamente para mezclar rápidamente (evitar que se forme SCo o SNi); para facilitar la saturación se agita a intervalos durante unos 2'. Esta técnica tiene la ventaja que las pérdidas de H_2S son nulas y que hasta cierto punto la precipitación se hace "a presión"; el inconveniente es que en presencia de mucho Co^{++} y Ni^{++} precipitan algo.

La continuidad de la precipitación implica dos detalles importantes: 1º) mantenimiento de la acidez adecuada y 2º) precipitación total.

Mantenimiento de acidez adecuada.— Teniendo en cuenta que el sulfuro tiene una alcalinidad aproximadamente normal, es fácil establecer que a medida que avanza la precipitación se debe agregar una gota de HClO_4 3 N, por cada III gotas de sulfuro empleado; es la ventaja de emplear un sulfuro de controlada alcalinidad.

Precipitación total.— En general se puede verificar separando el precipitado, y sobre la solución límpida hacer un ensayo por técnica inversa; en la técnica de precipitación con tapón, si luego de dejar saturar la solución unos 2' hay exceso de H_2S en la atmósfera, es índice bastante seguro que la precipitación es total; el H_2S en exceso se puede percibir al sacar el tapón, ya sea por su olor o exponiendo un papel humedecido con acetato de plomo. Si la presencia de H_2S es débil o dudosa conviene hacer un nuevo tratamiento con $S=$; si la presencia de un exceso es nítida entonces se procede a la centrifugación; si se desea un máximo de seguridad con la solución decantada se realiza una prueba de precipitación inversa.

En los casos rebeldes que un precipitado de sulfuro conglomerado mal se puede calentar el tubo en forma suave.

Segunda parte

CATIONES QUE PRECIPITAN CON UN $S=$ (H_2S) EN MEDIO ACIDO PERCLORICO 0,3 N

3^{er.} grupo de esta marcha

Colaboraron en esta parte los señores:
JOSÉ D. LEMA y WALTER BONET

Efectuada la precipitación del grupo en la forma descrita en la Primera parte, el precipitado separado por centrifugación, después de lavarse rápidamente es sometido al estudio sistemático según el esquema que figura más abajo.

La marcha elegida para el estudio de este grupo es de corte clásico; comenzando por separar los sulfuros, por la acción de la KOH y $S=$, en dos subgrupos: **A**) cationes insolubles (sulfobases), que incluye principalmente: Bi^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} y Pb^{++} ; el Hg^{++} puede quedar retenido en especial en presencia de cantidades apreciables de sulfuro de este grupo; además, puede contener pequeñas cantidades de CoS o NiS cuando hay mucho y se empleó la técnica del tapón; el otro subgrupo, **B**), está formado por cationes solubles en medio alcalino (sulfoácidos), incluye: Sn^{++++} , Sn^{++} , Sb^{5+} , Sb^{+++} , As^{+++} y Hg^{++} .

La técnica no ofrece ninguna originalidad destacable, además, es difícil definir en las técnicas clásicas los matices originales; en conjunto responde a las directrices de esta marcha sistemática y la técnica fué delineada en forma ágil y sencilla para asegurar la investigación de los distintos constituyentes en proporción de 1 a 20; haciéndose muchas series de problemas con un constituyente en cantidad de 10 mg., en presenmia de mg. 0,5 de los demás constituyentes; en general, la técnica responde bien; la mayor dificultad la constituye la separación de los constituyentes del grupo de los sulfoácidos debido a las irregularidades de la separación con HCl (c), pues cuando el Hg^{++} o As^{+++} están en gran proporción, retienen fácilmente el estaño y antimonio; cuando estos últimos predominan al disolverse en HCl (c) tienden a codisolver (arrastrar en solución) el arsénico y mercurio; en el grupo de las sulfobases la investigación del cadmio en pequeñas cantidades es la que ofrece más dificultad; pues cualquiera imperfección técnica que deje vestigios de un catión capaz de dar un precipitado oscuro con el sulfuro, impide observar con nitidez el color amarillo que caracteriza al sulfuro de cadmio.

El esquema técnico adjunto tiene los detalles para realizar la investigación de los constituyentes del grupo; se ha empleado el sistema de abreviaciones y signos ya conocidos.

Cronológicamente las operaciones se desarrollan en cuatro tiempos: 1º) Precipitación del grupo con $S^{=}$, incluyendo precipitación total y separación del precipitado. 2º) Investigación y separación del $AsO_4 \equiv$, la solución saturada de H_2S , inmediatamente de separado el precipitado del grupo, se coloca en B. A. E., mientras tanto. 3º) Se realiza el análisis del precipitado. 4º) Investigado y separado, el $AsO_4 \equiv$ la solución pasa al grupo del Co_3Na_2 (4º y 5º grupo).

Esquema técnico del 3^{er.} grupo

(As, Sn, Sb; Hg; Pb, Bi, Cu, Cd; $AsO_4 \equiv$)

La solución viene del 2º grupo. Ajustar acidez a 0,3 N (1).

Precipitar con $S^{=}$ (técnica inversa; luego técnica del tapón). Verificar P.P. Centrifugar:

∠ Precipitado. Sulfuros 3^{er.} grupo. Sigue P.

∖ Solución. B.A.E. Investigar $AsO_4 \equiv$ (17). Pasa a 4º y 5º grupo.

P. lavar con XV de agua + II de $HClO_4$ < S. T.; P. de 3^{er.} grupo.

P. (3^{er}. grupo) (2).+ XX de KOH (3). Mezclar bien. B. A. E. (1') + II de S=. B. A. E. (1').+ XX de agua. < (4) P. pasa: A; S. pasa a: B.

- A.** Precipitado; sulfobases: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd; lavar con XX de agua + I de KOH. < (S. T.); P + XX de HNO₃. B. A. E. (2' agitando) < P. Investigar Hg (12); S. en cápsula + XX de H₂SO₄. Concentrar (5). Enfriar + XX de agua < P. **Investigar Pb.** (6); S. + NH₃ < P. Investigar Bi (7); S = Color azul. **Investigar Cu.** (8); S. + CNK (decoloración + III en exceso) (9) + II. de S=; P. amarillo. **Investigar Cd.** (10).
- B.** Solución de sulfosales; Hg, As, Sn, Sb.— S. + HCl c. (r. ac.) (11) < S. T.; P. (sulfuros) + XX de HCl c. — B. M. S. (1') + V de H₂O + I. de S= (agitar 1') — < P₁ (sigue a P₁); S₁ (sigue a S₁).. P₁ (Hg — As) + XV. de NH₃ c. agitar; < P. negro (12). **Investigar Hg;** S. + HCl c. (r. ac.).— P. amarillo. **Investigar As** (13). S₁ (Sn — Sb). Pasar a vaso. Hervir suave (14). Dividir en partes; (15) ²/₃ de S. + Fe — B. M. S. (5') — Filtrar. S. + VI. de HgCl₂. **P. Blanco o gris = Sn.** (16) ¹/₃ de S. + Sn (5' en frío) — Mancha negra. **Verificar Sb.**

Aclaraciones y observaciones al esquema técnico

- (1) Para el ajuste de la acidez pueden presentarse dos casos: si se desconoce la acidez del medio, se procede a su neutralización con NH₃, y luego se acidula en exceso con Ac. perclórico 3 N en proporción de II gotas por cada ml. de solución; si la acidez es conocida, ya sea por un ensayo previo, o porque partiendo de una solución neutra o alcalina se aciduló con exceso conocido al hacer los grupos anteriores, es fácil ajustar la acidez por compensación. Si en un caso hemos agregado un total de V gotas de ácido 3 N en exceso, y el volumen de la solución es de unos 3,5 ml., basta agregar II de HClO₄ 3 N, para tener la acidez ajustada a 0,3 N. Si efectuado el ajuste de la acidez la solución queda turbia, posible presencia de cationes hidrolizables (Sn, Sb, Bi), la precipitación del grupo se hace igual; en este caso, para ase-

gurar la transformación del precipitado a sulfuro conviene prolongar el tiempo de contacto con el H_2S y calentar suavemente la solución.

- (2) Entre las técnicas de separación hemos adoptado la que emplea KOH y posterior adición de $S=$, porque demostró ser en problemas complejos la que da una separación más neta y segura.
- (3) El precipitado se debe desleir en la potasa y mezclar bien durante el proceso.
- (4) Si queda un precipitado abundante después del primer tratamiento con KOH y $S=$ conviene hacer un segundo; la solución (sulfosal) se unirá en B, a la del primer tratamiento.
- (5) Se concentra hasta aparición de humos blancos (eliminación del HNO_3).
- (6) Disolver el precipitado en acetato de NH_4 (3 N). Agregar III de $CrO_4(NH_4)_2$ al 5 %, luego acidular con Ac. acético. P. amarillo: confirma Pb^{++} .
- (7) Investigación del bismuto. El precipitado se lava con X de $H_2O + I$. de NH_3 ; < (S. T.); P. + V de $KOH + V$. de formol-B. A. E. (~ 5'); P. negro, confirma el Bi^{+++} .
- (8) La presencia del Cu^{++} se puede verificar haciendo una reacción al toque con I gota de ferrocianuro de K; P. marrón confirma el Cu^{++} .
- (9) Se emplea una solución de KCN (1 g. en 10 ml. de NH_3 N.). La finalidad es llevar tanto al Cu^{++} como al Co^{++} y Ni^{++} que pasaren, a formar complejos estables que no precipitan con el $S=$.
- (10) Si el precipitado que forma el $S=$ fuera de un color oscuro dudoso, conviene reprecipitarlo; separación, disolución en HNO_3 , etcétera.
- (11) Se agrega HCl c. hasta reacción ácida bien nítida pero debe evitarse un exceso que podría disolver el Sn ; luego, se agita bien para ayudar a conglomerar el precipitado. Si la solución quedara lechosa (blanca) se puede descartar los constituyentes de este grupo, pues forman precipitados coloreados (amarillo, naranja, negro).
- (12) **Investigación del Hg.** Sobre el residuo negro de este tratamiento o el de la operación A, después de tratar con HNO_3 se procederá a la investigación del Hg. En caso de que el precipitado apareciera en ambos lados se deben unir y proceder como sigue: agregar XV gotas de HCl c. + V de HNO_3 c. B. A. E. (disolución);

pasar a vaso, evaporar casi a sequedad a B. A. E., diluir con X de agua, pasar a tubo. A la solución límpida se agrega: X de SnCl_2 ; P. blanco o gris, indica presencia de Hg.

- (13) **Caracterización del As.** Si el precipitado tiene el aspecto característico del As_2S_3 (grumos de color amarillo) que se disuelve en NH_3 y que al adicionar HCl (R. ácida neta) reprecipita con aspecto igualmente característico, puede considerarse identificado el As. Si fuera poco o de aspecto dudoso (o si se desea una confirmación neta), se disuelve en NH_3 , luego se agregan X de H_2O_2 , pasar a vaso, evaporar con microllama lentamente a sequedad justa; agregar X de NH_3 y X de H_2O_2 , repetir la evaporación. Disolver el residuo en XXX de reactivo de Bougault, pasar a tubo, colocar en B. A. E. aproximadamente 10'; si se oscurece y prolongando el calentamiento se produce un P. negro (As metálico) queda identificado el As. También el residuo de la oxidación puede disolverse en X HNO_3 y XX de R. nitromolíbico, pasarse a tubo y poner en B. A. E. (~ 5') P. amarillo identifica el As; esta reacción resulta menos sensible.
- (14) Tiene por finalidad eliminar bien el H_2S ; mientras se evapora conviene mantener el volumen adicionando H_2O , evitando concentrar demasiado.
- (15) **Investigación del Sn^{++} :** usar Fe en polvo; conviene verificar su capacidad de reducción; la reducción se activa en caliente ~ 5' (a intervalos, calentar a B. M. S.). Conviene filtrar por pequeño filtro; sobre la solución bien límpida se agrega el HgCl_2 (solución acuosa saturada).
- (16) **Investigación de Sb^{+++} :** usar granallas de estaño (conviene verificar su capacidad de desplazamiento para el Sb^{+++}). En presencia de As^{+++} conviene verificar que la mancha oscura es de Sb, para lo cual se tira la solución y se lava la granalla con agua; luego se deja en contacto con XX de Br ONa (~ 1'). Si queda oscura, confirma Sb. El Br ONa se prepara: X de NaOH + X de H_2O + II de bromo.
- (17) **Investigación y separación del $\text{As O}_4\equiv$.** Si la precipitación del grupo se efectuó en frío o sólo se calentó poco tiempo en forma suave: el As^{5+} ($\text{As O}_4\equiv$) permanece en solución, si luego se calienta intensamente, el As^{5+} se reduce a As^{3+} y precipita fácilmente como As_2S_3 . La investigación del $\text{As O}_4\equiv$ se realiza inmediatamente después de separar el grupo tercero, aprovechando

do la solución bien saturada de H_2S después de comprobar la precipitación total. La solución se coloca en B. A. E. durante unos 5 a 10' (en ese tiempo se va realizando el análisis del precipitado del grupo 3º), agitando de cuando en cuando. Se retira y enfría. Se prepara otro tubo con III de $S=$ + II de ClO_4H (precipitación inversa), se agrega la solución, se tapa bien agitando a intervalos unos 2'; semidestapado el tubo se coloca en B. A. E. unos 5'. En estos calentamientos conviene que el baño esté en franca ebullición, y el agua al nivel del contenido del tubo. Si se obtiene un precipitado amarillo abundante (mucho $AsO_4\equiv$), conviene repetir el tratamiento anterior: enfriado, nueva saturación (en este caso se puede hacer la técnica del tapón) con $S=$, y calentando a B. A. E.

La solución se centrifuga en caliente: en el precipitado se identificará el As^{+++} y la solución se recoge en un vasito para continuar la investigación del 4º y 5º grupo.

Identificación del As; el precipitado se lava con X a XX de agua e igual cantidad de HCl c. agitar, calentar en B. A. E. ($\sim 1'$). Centrifugar (S. T.); el precipitado se analiza según el numeral (13).

La técnica asegura la investigación de mg. 0,5 de $AsO_4\equiv$ en presencia hasta 10 mg. de los distintos constituyentes del 4º y 5º grupo; en presencia del Co^{++} , Ni^{++} y Fe^{++} los precipitados de As_2S_3 pueden tener aspecto dudoso y obliga a hacer la investigación del As por la técnica más larga; la investigación del $AsO_4\equiv$ en la misma proporción y en presencia de cationes del 3º grupo es irregular; muchas veces es reducido o simplemente coprecipitado con los cationes típicos y aparece como As^{+++} ; cuando la cantidad de $AsO_4\equiv$ es grande en presencia de cantidades aun pequeñas de los cationes típicos del grupo $S=$ también aparece coprecipitado el As del $AsO_4\equiv$; de modo que, puede confundirse el grado de oxidación; al darse el resultado del análisis debe establecerse esa posibilidad.

Ajustándose a las condiciones de la técnica y empleando un sulfuro de buena calidad, es posible separar cuantitativamente más de 10 mg. de $AsO_4\equiv$; con todo, cuando se ha comprobado la presencia de mucho $AsO_4\equiv$ posteriormente (4º grupo), deberá tenerse en cuenta al investigar $PO_4\equiv$.