

# Prácticas de Química Inorgánica

## CARACTERES DE LOS ANIONES

Por el Prof. Emilio Tobler

### Cl<sup>-</sup>

Con el Ag<sup>+</sup> da un precipitado blanco de ClAg, en forma de coágulos que muy pronto adquieren color gris violado. Este cambio de coloración se debe a que la acción de la luz determina un desdoblamiento del cloruro de plata en sub cloruro ClAg<sup>2</sup> y cloro libre.

El cloruro de plata es insoluble en el ácido nítrico y su formación debe hacerse en presencia de este ácido, para tener mayor seguridad en la presencia del ión cloro, porque en soluciones neutras, por la adición del ión Ag<sup>+</sup> puede formarse en las mismas condiciones un precipitado blanco de CO<sup>3</sup>Ag<sup>2</sup> si hubiera ión CO<sup>3-</sup>; y en soluciones alcalinas pudiera precipitar Ag<sup>2</sup>O, lo que no sucedería con soluciones aciduladas con NO<sup>3</sup>H por ser ambos precipitados solubles en este ácido.

El amoníaco disuelve el cloruro de plata por formarse un complejo argento amónico soluble en el agua: [Ag(NH<sup>3</sup>)] Cl.

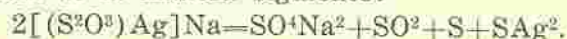
El cloruro de plata es soluble en presencia de ion CN<sup>-</sup> formándose un complejo; [Ag(CN)<sup>2-</sup>].

Este fenómeno tiene la explicación en el hecho de que el cloruro de plata no es completamente insoluble, y la pequeña proporción que se disuelve se disocia en ión Cl<sup>-</sup> y Ag<sup>+</sup>; este ión Ag<sup>+</sup> en presencia del ión CN<sup>-</sup> formaría CNAg, que tiene también pequeño producto de solubilidad y precipitaría, por consiguiente no haría sino que reemplazar al cloruro de plata, se encuentra de inmediato en contacto con un exceso de ion CN<sup>-</sup> se forma el complejo soluble [Ag(CN)<sup>2-</sup>].

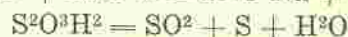
Al desaparecer el ión Ag<sup>+</sup>, se modifica la constante de equilibrio del ClAg disuelto, porque disminuye la concentración de uno de los iones; para restablecer el equilibrio, debe entrar en solución nuevas cantidades de la fase sólida las que suministren el ión plata sustraído. Continuando este proceso, se puede hacer entrar en solución todo cloruro de plata precipitado anteriormente.

El ión S<sup>2-</sup> disuelve también el cloruro de plata, porque forma con el ión Ag<sup>+</sup>, proveniente de la disociación del ClAg disuelto, un ión complejo soluble: [(S<sup>2-</sup>)Ag]<sup>-</sup>; Rompe por consiguiente el equilibrio lo mismo que en el caso anterior haciendo entrar en solución nuevas cantidades de la fase sólida, hasta desaparición del precipitado inicial.

El complejo que forma el hiposulfito de sodio con la plata, se desdobra por la ebullición de la manera siguiente:



Si se ha precipitado el cloruro de plata en medio ácido, al agregar hiposulfito de sodio, se produce un precipitado amarillo claro de azufre, debido a que el NO<sup>3</sup>H pone en libertad parte del ácido tiosulfúrico, inestable:



Con el ión Pb<sup>++</sup> forma un precipitado blanco de Cl<sup>2</sup>Pb, el cual es mucho más soluble en caliente que en frío, por lo que, al calentar el contenido del tubo de ensayo, puede disolverse todo el precipitado, si no se ha operado con soluciones demasiado concentradas; al enfriarse la solución vuelve a precipitar en forma cristalina.

Con el ión TI<sup>+</sup> forma un precipitado blanco de CITI muy semejante al cloruro de plata, que se oscurece bajo la acción de la luz. Es insoluble en el amoníaco, pero soluble en el hiposulfito de sodio, por formarse un complejo.

Con el ión Hg<sup>+</sup> forma un precipitado blanco de ClHg sobre el cual, los ácidos no ejercen una acción disolvente marcada; porque ión Cl<sup>-</sup> proviene de un ácido fuerte, muy disociado, por consiguiente no se consigue que su concentración disminuya, cuando se añade otro ácido fuerte.

Sin embargo, si se agrega al precipitado de ClHg una disolución concentrada de cloruro de sodio o de ácido clorhídrico, se disuelve precipitándose Hg metálico.

Esta disolución tendría su aplicación en la formación de un complejo aunque poco estable:  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2 + 2\text{ClNa} = [(\text{HgCl}^4)] \text{Na}^2 + \text{Hg}$ .

Haciendo intervenir el HCl este disuelve el mercurio precipitado bajo forma de  $\text{HgCl}^2$  no disociado.

El precipitado de  $\text{ClHg}$ , se disuelve aún más fácilmente en el ioduro de potasio, la reacción final se traduce en la formación del complejo  $[(\text{HgY}^4)] \text{K}^2 + 5\text{Hg}$ .

. . . . .  
I O N      Br'

Con el ión  $\text{Ag}^+$  forma un precipitado blanco amarillento de  $\text{BrAg}$ , que bajo la acción de la luz, cambia de color, de una manera parecida a lo que sucede en el cloruro de plata. Es insoluble en el  $\text{NO}^3\text{H}$ , soluble en los mismos reactivos que el cloruro de plata y por las mismas causas; pero menos soluble que este en el amoníaco.

Con el ión  $\text{Tl}^+$  forma un precipitado blanco amarillento que se parece por sus propiedades al cloruro talioso, aunque menos soluble.

Con el ión  $\text{Pb}^{++}$  forma un precipitado blanco de  $\text{Br}^2\text{Pb}$ , de caracteres análogos a los del  $\text{Cl}^2\text{Pb}$ , pero menos soluble en el agua.

Con el ión  $\text{Hg}^+$  da un precipitado blanco amarillento, de carácter semejante al cloruro de mercurioso.

Agregando a la solución que tiene ión  $\text{Br}'$ , cloro elemento, se produce un cambio en la energía libre y un cambio de estado. El cloro elemento se convierte en ión cloro y el ión  $\text{Br}'$  pasa a bromo libre:  $2\text{Br}'' + \text{Cl}^2 = 2\text{Cl} + \text{Br}^2$ .

Este cambio se pone de manifiesto porque el líquido toma un color amarillo o pardo-rojizo, según la concentración del ión bromo.

El bromo libre se reconoce fácilmente agregando a la solución una pequeña cantidad de cloroformo o sulfuro de carbono, que no se mezcla con el agua, por lo que agitando ligeramente el tubo, el bromo adquiere mayor concentración en éstos disolventes coloreándolos en amarillo-rojizo.

. . . . .  
I O N      I'

Con el ión  $\text{Ag}^+$  forma un precipitado amarillo claro de  $\text{IAg}$ ; este precipitado es prácticamente insoluble en el amoníaco, lo que

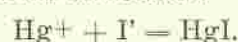
permite diferenciarlo del ión  $\text{Cl}'$  y  $\text{Br}'$ . Es insoluble también en el  $\text{NO}^3\text{H}$ .

El  $\text{IAg}$  es soluble en los hiposulfitos alcalinos, aunque en menor proporción que el cloruro o bromuro de plata, y soluble igualmente que estos en el cianuro de potasio y por las mismas causas.

Con el ión  $\text{Pb}^{++}$  forma un precipitado amarillo de  $\text{PbI}^2$ , soluble en caliente aunque mucho menos que el  $\text{PbI}^2$  y  $\text{PbBa}^2$ . Dejando enfriar la solución el  $\text{PbI}^2$  disuelto se separa bajo la forma de escamas doradas.

Con el ión  $\text{Pd}^{++}$  forma un precipitado pardo oscuro muy poco soluble en el agua.

Con el ión  $\text{Hg}^+$  forma un precipitado verde o amarillento-verdoso, según la concentración de las soluciones.



Este precipitado es soluble en un exceso de  $\text{IK}$  por formarse un complejo soluble:  $(\text{HgI}^4)''$  y  $\text{Hg}$  libre.



Con el ión  $\text{Hg}^{++}$  da un precipitado rojo de  $\text{HgI}^2$  soluble también en un exceso de  $\text{IK}$ , pero sin dejar depósito de mercurio metálico:  $\text{HgI}^2 + 2\text{IK} = (\text{HgI}^4) \text{K}^2$ .

Con el ión  $\text{Cu}^{++}$  forma un precipitado de color pardo rojizo, mezcla de ioduro cuproso y yodo elemento:  $2\text{Cu}^{++} + 2\text{I}' = 2\text{CuI} + \text{I}^2$ .

Si se agrega previamente a la solución una sustancia reductora como el ión  $\text{SO}'''$  entonces precipita sólo el ioduro cuproso blanco, porque el yodo se elimina al estado de  $\text{HI}$ .

Con el ión  $\text{Fe}^{+++}$  el ión yodo pasa a yodo elemento, reduciendo el ión férrico a ferroso. Calentando la mezcla se desprenden vapores violetas de yodo.

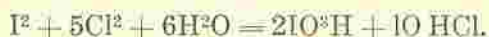
Tratando la solución que contiene ión yodo con cloro elemento se verifica un cambio de energía libre y de estado; el cloro elemento se convierte en ión cloro, y el ión yodo en yodo elemento.

Se emplea como generador de cloro una solución de hipoclorito de sodio y ácido clorhídrico:



Se debe evitar un exceso de cloro porque el yodo se transformaría en tricloruro incoloro:  $\text{I}^2 + 3\text{Cl}^2 = 2\text{Cl}^3\text{I}$ .

Se forma también ácido yódico particularmente en soluciones diluidas:



En las reacciones en el que el ión yodo se convierte en yodo elemento, puede ser reconocido fácilmente por el engrudo de almidón, el cual toma color azul intenso, habiendo yodo libre.

También puede caracterizarse el yodo libre, agregando a las soluciones en que se ha provocado la transformación, un poco de cloriformo o sulfuro de carbono en la que el yodo es mucho más soluble que en el agua, y les comunica color violeta-rojizo.

### I O N F'

Este ión se diferencia fácilmente de los anteriores, porque no precipita con el ión  $Ag^+$  y forma en cambio con el ión  $Ca^{++}$  y  $Ba^{++}$  precipitados blancos, en tanto que aquellos forman con estos iones compuestos solubles.

El fluoruro de calcio y de bario son solubles en el ácido clorhídrico o nítrico y muy poco solubles en el ácido acético.

Estas reacciones no son específicas del ión  $F'$  por lo que no permiten afirmar su presencia si no se tienen otros datos al respecto.

La presencia del fluor, se puede determinar evaporando la solución en que se les supone, y se trata el residuo de la evaporación con ácido sulfúrico concentrado en un crisol de platino o de plomo. Calentando ligeramente la mezcla, el ácido sulfúrico descompone el fluoruro desprendiéndose ácido fluorídrico, y si se ha tapado el crisol con una lámina de vidrio, el ácido que se desprende la corroe.

También puede investigarse el fluor, mezclando el residuo de la evaporación con sílice y ácido sulfúrico. En este caso el ácido fluorídrico actúa sobre la sílice formando fluoruro de silicio  $SiF^4$ , que se desprende bajo la forma de gas, y si se acerca una varita humedecida con agua se cubre de una capa blanca de  $Si(OH)^4$ .



### I O N S''

Las soluciones que contengan ión  $S''$ , al

tratarlas con un ácido, desprenden  $H^2S$ , el cual se reconoce por su olor particular (a huevos podridos) y haciendo llegar los gases que se desprenden sobre un papel impregnado con una solución de sal metálica, aparecen manchas de diversos colores, según el metal que contenga la sal disuelta.

Con los iones de los metales alcalinos y alcalino terreatmos, no precipita el ión  $S''$ .

Con el ión  $Ag^+$  da un precipitado negro parduzco aún en presencia del ión  $H^+$ , siempre que no sea muy grande la concentración de este, pues el ácido nítrico concentrado lo disuelve.

El producto de solubilidad del sulfuro de plata es tan pequeño, que el ión  $S''$  precipita la plata aun en los líquidos que la tienen en forma de complejos. Con el ión  $Pb^{++}$  forma un precipitado pardo negruzco soluble en los ácidos concentrados.

Con el ión  $Cu^{++}$  forma un precipitado negro aun en soluciones de fuertes concentraciones de ión  $H^+$ .

Con el ión  $Mn^{++}$  forma un precipitado gelatinoso de color salmón. Es el sulfuro más soluble que forman los metales pesados en solución acuosa. Lo descompone inclusive el ácido acético diluido; por lo cual solamente precipita cuando se trata de ión manganesa con un sulfuro alcalino, el ácido sulfídrico no lo precipita.

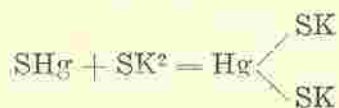
Con el ión  $Zn^{++}$  forma un precipitado blanco, único sulfuro blanco, entre los metales pesados; solubles en los ácidos diluidos.

Con el ión  $Cd^{++}$  se obtiene un precipitado amarillo, que se produce aún en los líquidos que contienen ión  $H^+$ , pero si la concentración de éste es muy grande, puede impedir la precipitación.

Con el ión  $Hg^+$  produce un precipitado negro de sulfuro **mercúrico** y mercurio metálico:  $2Hg^+ + S'' = SHg^2$  (inestable).

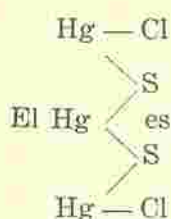


El sulfuro mercúrico es insoluble en los ácidos y soluble en el agua regia y sulfuros alcalinos formando sulfo-sales:



El ácido nítrico concentrado, llevado a la ebullición, transforma el sulfuro mercúrico en el compuesto  $Hg^3S^2(NO^3)^2$  blanco.

Con el ión  $Hg^{++}$  da un precipitado blanco al principio, que después se vuelve pardo, y por último negro. Esta reacción se observa más fácilmente cuando se hace pasar una corriente de  $H^2S$  por la solución que contenga  $Hg^{++}$ .



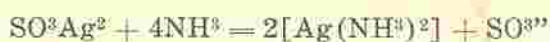
es blanco y con  $H^2S$  da  $HgS$  negro:  $Hg^3S^2Cl^2 + H^2S = 3HgS + 2HCl$ .

I O N  $SO^{3''}$

Las soluciones que contienen este ión y tratadas con un ácido (sulfúrico o clorhídrico) desprenden  $SO^2$  que se reconoce por su olor picante particular:



Con el ión  $Ag^+$  da un precipitado blanco de  $SO^3Ag^2$ , soluble en el  $NH^3$  en el  $NO^3H$  y en un exceso de  $SO^3Na^2$ .



$SO^3Ag^2 + SO^{3''} = [Ag^2(SO^3)^2]''$  que sometido a la ebullición se desdobra:



Con el ión  $Ba^{++}$  da precipitado blanco, soluble en el ácido nítrico y clorhídricos diluidos. El sulfito comercial suele estar mezclado con sulfato, en tal caso el precipitado no se disuelve por completo en los ácidos.

Con el ión  $Sr^{++}$  y  $Ca^{++}$  precipita igualmente, siendo los precipitados más solubles que los formados con el ión  $Ba^{++}$ .

Decolora las soluciones de yodo:

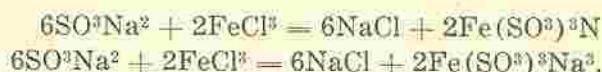


La solución tiene reacción ácida.

Decolora las soluciones ácidas de permanganato de potasio:

$2MnO^4' + 5SO^{3''} + 6H^+ = 2Mn^{++} + 5SO^{4''} + 3H^2O$  al mismo tiempo que se forma también ácido ditiónico  $H^2S^2O^6$ .

Con el ión  $Fe^{+++}$  da una coloración rojiza formándose un complejo:



Acidulando con  $HCl$  desaparece el color

rojo transformándose la sal fórrica en sal ferrosa.

I O N  $S^2O^{3''}$

Las soluciones que contienen este ión tratadas por un ácido (sulfúrico, clorhídrico) desprenden  $SO^2$  y se forma a la vez un precipitado de azufre (carácter diferencial del  $SO^{3''}$ ).

$S^2O^3Na^2 + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + S^2O^3H^2$  este ácido tiosulfúrico es inestable y se desdobra lentamente:



Con el ión  $Ag^+$  da un precipitado blanco de  $S^2O^3Ag^2$  que se vuelve rápidamente amarillo y después negro:



El hiposulfito de plata es soluble en un exceso de hiposulfito alcalino:



este puede combinarse con otra molécula de hiposulfito alcalino formando una sal compleja:



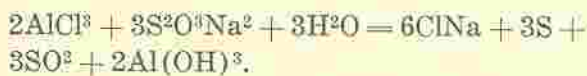
Por la ebullición el hiposulfito de plata y sodio se descomponen:



Con el ión  $Ba^{++}$  forma un precipitado blanco cristalino. Si las soluciones no son muy

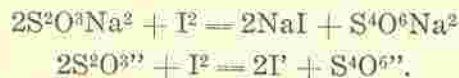
concentradas, se facilita la formación del precipitado, agitando fuertemente la mezcla, o frotando las paredes interiores del tubo de ensayo con una varilla de vidrio, práctica que favorece la formación de todos los precipitados cristalinos.

Con el ión  $\text{Al}^{+++}$  forma en caliente un precipitado blanco de  $\text{Al}(\text{OH})^3$



Con el ión  $\text{Sr}^{++}$  forma un precipitado blanco cristalino, en soluciones concentradas.

Con el ión  $\text{Ca}^{++}$  no precipita, carácter diferencial del ión  $\text{SO}^{3''}$ . Decolora las soluciones de yodo, formándose tetratonato de sodio y yoduro de sodio:

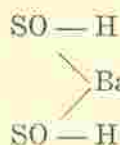


Con el ión  $\text{Fe}^{+++}$  produce una coloración violeta rojiza fugaz:



#### I O N S O<sup>4''</sup>

Este ión forma con el ión  $\text{Ba}^{++}$  un precipitado blanco de  $\text{SO}^4\text{Ba}$  que representa una de las sales más insolubles. Los ácidos no la disuelven, solamente en contacto con un exceso de  $\text{H}^2\text{SO}^4$  concentrado se disuelve por formarse:



Con el ión  $\text{Ca}^{++}$  forma un precipitado blanco de  $\text{SO}^4\text{Ca}$ , soluble en el  $\text{HCl}$  diluido y en caliente.

Cuando las soluciones son muy diluidas el sulfato de calcio no precipita de inmediato, se hace necesario calentar la mezcla o agregar alcohol; en un medio hidro-alcohólico, el sulfato de calcio precipita fácilmente.

Con el ión  $\text{Sr}^{++}$  forma un precipitado blanco de  $\text{SO}^4\text{Sr}$  soluble en el  $\text{HCl}$  en caliente.

Con el ión  $\text{Pb}^{++}$  forma un precipitado blanco de  $\text{SO}^4\text{Pb}$  soluble en una solución amoniacal

de tartrato de amonio, por formarse un complejo.

Soluble también en las bases fuertes por transformarse el catión  $\text{Pb}^{++}$  en anión

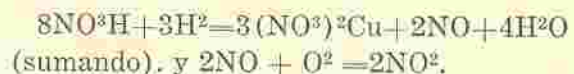
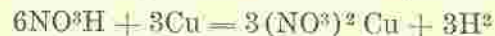


El ión  $\text{SO}^{4''}$  más ión  $\text{Al}^{+++}$  + ión  $\text{K}^+$  en soluciones concentradas forma un precipitado blanco cristalino de  $(\text{SO}^4)^2\text{AlK}$ . Se favorece la precipitación agregando alcohol.

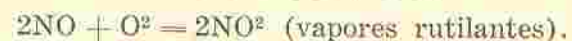
#### I O N N O<sup>3'</sup>

El ión nitrato forma en general sales muy solubles, por lo cual no podrá investigarse su presencia por precipitación.

Con ácido sulfúrico y torneaduras de cobre, el ión nitrato da lugar a una formación de vapores de bióxido de nitrógeno, el cual en contacto con el oxígeno del aire se transforma en peróxido  $\text{NO}^2$  dando lugar los vapores rutilantes:



El  $\text{NO}^2$  da los mismos vapores rutilantes pero sin agregarles las torneaduras de cobre:



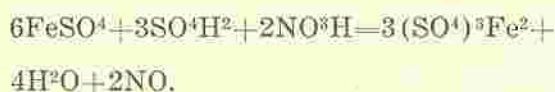
El desprendimiento de vapores rutilantes, se observa fácilmente mirando el interior del tubo en el sentido de su longitud.

Si se mezcla la solución que contenga ión  $\text{NO}^{3'}$  con ácido sulfúrico concentrado y sobre la mezcla enfriada se vierte después, suavemente por las paredes del tubo, una solución concentrada y recientemente preparada en

frío de sulfato ferroso, cuidando que no se mezclen las soluciones, aparecerá en la zona de contacto de las dos soluciones, un anillo amarillo o pardo rojizo.

Este color se debe a la formación de un complejo, que se descompone fácilmente por el calor:  $(\text{FeX}^2)\text{NO}$ .

Una parte del ácido sulfúrico se emplea en poner en libertad el ácido nítrico, este oxida entonces una parte de la sal, transformándola de ferrosa en férrica, y se desprende  $\text{NO}$  el que se une al excedente de sal ferrosa:



El ión  $\text{NO}^{2'}$  da la misma reacción empleando solamente ácido sulfúrico o acético diluidos.

El ión  $\text{NO}^{3'}$  o  $\text{NO}^{2'}$  tratado con una solución sulfúrica de fenol, (Fenol 3 gramos, ácido sulfúrico 37 gramos) y amoníaco, da una coloración amarillo intenso a la solución. Es una reacción muy sensible si se opera como sigue:

Se pone una o dos gotas en la solución que contiene el ión  $\text{NO}^{3'}$  o  $\text{NO}^{2'}$  sobre un vidrio de reloj, y se evapora a sequedad al baño María, si el ión  $\text{NO}^{3'}$  proviene del ácido nítrico libre, habría que neutralizar previamente con amoníaco.

Al residuo sobre el vidrio de reloj, se le agrega una o dos gotas del reactivo sulfofénico, se mezcla con una varilla de vidrio, se añade uno o dos gotas de agua destilada, y después un exceso de  $\text{NH}^3$ , produciéndose una coloración amarilla aún cuando sólo hubiese trasas de los iones expresados.

El ión nitrato o nitrito dan una coloración azul intensa con una solución sulfúrica de difenilamina. La reacción se efectúa agregándole al reactivo una o dos gotas de la solución que contenga dichos iones.

Con el ión  $\text{Ag}^+$  no precipita el ión  $\text{NO}^3$ , en cambio el ión  $\text{NO}^{2'}$  precipita en soluciones medianamente concentradas.

El ión  $\text{NO}^{2'}$  mezclado con ácido sulfúrico diluido y agregándole una solución que contenga ión yodo, la transforma en yodo ele-

mento, que se puede reconocer por el engrudo de almidón, color azul, o por el cloroformo, o sulfuro de carbono, color violeta rojizo:



.....

#### I O N P O<sup>4'''</sup>

Con el ión  $\text{Ag}^+$  forma un precipitado amarillo claro de fosfato de plata:

$\text{PO}^{4'''}$  +  $3\text{Ag}^+$  =  $\text{PO}^4\text{Ag}^3$  soluble en el ácido nítrico y en el  $\text{NH}^3$ .



Con el ión  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  o  $\text{Ba}^{++}$  forma precipitados blancos solubles en presencia del ión  $\text{H}^+$  aún cuando este provenga del ácido acético.

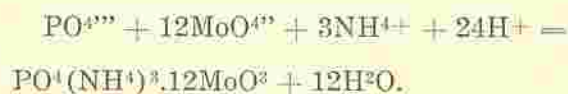
Con el ión  $\text{Pb}^{++}$  da un precipitado blanco, poco soluble en el ácido acético.

Con el ión  $\text{Fe}^{+++}$ , forma un precipitado blanco amarillento de fosfato férrico, muy poco soluble en el ácido acético, (prácticamente insoluble), soluble en el percloruro de hierro, por lo cual debe evitarse un exceso de este.

Con la mixtura magnesiana, da un precipitado blanco cristalino, fosfato-amónico-magnesiano:



Con el molibdato de amonio en solución nítrica, da un precipitado amarillo, de fosfo-molibdato de amonio:



Debe evitarse un exceso de fosfatos, porque el precipitado de fosfo-molibdato de amonio es soluble en ellos, y para ello es lo mejor agregar la solución de fosfato al reactivo nitro-molibdico.

Este precipitado se forma lentamente, o calentándolo ligeramente.

CONTINUARÁ