



QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

JEANNETTE ESPINOZA

1



REACCIÓN QUÍMICAMENTE UTIL

Rápida
Sensible
Específica o al menos selectiva

2

QUÍMICA ANALÍTICA CLÁSICA



Vía Seca
Foco calórico (mechero)



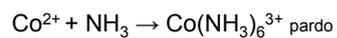
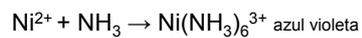
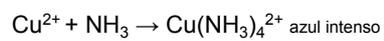
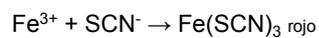
Análisis a la llama
Fusiones
Disgregaciones

- a. Precipitación (pH, T°)
Separar
Identificar
- b. Coloración o decoloración
Redox
Complejación
- c. Catálisis
- d. Enmascaramiento
- e. Extracción
- f. Desprendimiento de gases

Vía Húmeda
(agua)

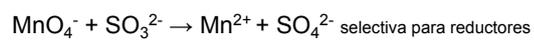


COLORACIÓN



4

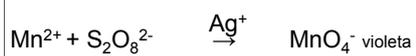
DECOLORACIÓN



CAMBIOS DE COLOR

5

CATÁLISIS



6

IDENTIFICACIÓN DE Zn²⁺ 

$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}$ pp. blanco

$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$ pp. negro

ENMASCARAMIENTO DE Cu²⁺

$\text{Zn}^{2+} \xrightarrow{\text{CN}^-} \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \xrightarrow{\text{S}^{2-}} \text{ZnS}$ pp blanco

$\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{CN}^-} \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ complejo incoloro

7

IDENTIFICACIÓN DE Co²⁺ 

$\text{Co}^{2+} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Co}(\text{SCN})_4^-$ azul

$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$ rojo intenso no muy estable pKi = 6

ENMASCARAMIENTO DE Fe³⁺

$\text{Co}^{2+} \xrightarrow{\text{F}^-} \text{Co}^{2+} \xrightarrow{\text{SCN}^-} \text{Co}(\text{SCN})_4^-$ azul

$\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{F}^-} \text{FeF}_6^{3-}$ incoloro

8

EXTRACCIÓN 

$\text{I}^- + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{I}_2^0 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ CCl_4

DESPRENDIMIENTO DE GASES

$\text{I}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2^0$ vapor violeta

$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2$ gas reductor

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3$ gas de carácter básico

9





MUESTRAS SALINAS SIN MO

ANÁLISIS EN MUESTRA SECA:

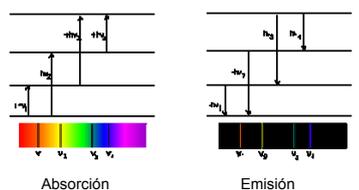
- Observar propiedades de la muestra
- Color
- Homogeneidad
- Tipo de cristales
- Análisis a la llama
- Reaccione de Desprendimiento de Gases

12

MUESTRAS SALINAS SIN MO

ANÁLISIS EN MUESTRA SECA:

ANÁLISIS A LA LLAMA
Mechero

Absorción

Emisión

13

COLORACION A LA LLAMA

K^+	rosado – violeta
Ca^{2+}	rojo naranja
Sr^{2+}	rojo intenso
Ba^{2+}	verde amarillo
Na^+	amarillo anaranjado

14

REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE GASES

Acción de H_2SO_4 diluido

$CO_3^{2-} \xrightarrow{H^+} CO_2$ Efervescencia

$S^{2-} \xrightarrow{H^+} H_2S$ Gas reductor

$SO_3^{2-} \xrightarrow{H^+} SO_2$ Gas reductor

$S_2O_3^{2-} \xrightarrow{H^+} SO_2$ Gas reductor

$NO_2^- \xrightarrow{H^+} NO_2$ Gas color pardo rojizo

Acción de H_2SO_4 concentrado

$Br^- \xrightarrow{H^+} Br_2$ Gas color rojizo

$I^- \xrightarrow{H^+} I_2$ Gas color violeta

$NO_2^- \xrightarrow{H^+} NO_2$ Gas color pardo rojizo

$NO_3^- \xrightarrow{H^+} NO_2$ Gas color pardo rojizo

15

REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE GASES

Acción de álcali (NaOH)

$$\text{NH}_4\text{X} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{NH}_3 \text{ Gas de carácter básico}$$

16

Test NH4+	Acción de ácidos	Test a la llama	
neg	vapores violeta H ₂ SO ₄ conc	violeta	K ⁺ I ⁻
-	vapores pardos H ₂ SO ₄ dil.	Amarillo naranja	Na ⁺ NO ₂ ⁻
+	vapores pardos H ₂ SO ₄ conc Vapores incoloros H ₂ SO ₄ dil	rojo	NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ Br ⁻ Sr ²⁺
-	vapores pardos H ₂ SO ₄ conc Vapores pardos H ₂ SO ₄ dil	amarillo	Na ⁺ NO ₂ ⁻ Br ⁻ Ca ²⁺ NO ₃ ⁻
-	Gas reductor Con H ₂ SO ₄ dil	incoloro	¿X ⁺ ? SO ₃ ²⁻ S ²⁻ SCN ⁻ No hay Ca ²⁺ Na ⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺

17

MUESTRAS SALINAS SIN MO

ANÁLISIS EN SPAA: Reacciones Redox
Reacciones de Precipitación
Reacciones Específicas

Preparar una solución

SOLUBILIDAD

SOLUBLE H₂O (pH)

Puede o no haber Metales Pesados

Probar con CO₃²⁻

No pp, no hay MP

Si pp, hay MP

INSOLUBLE H₂O

Hay Metales Pesados (Todos excepto Na⁺ K⁺ NH₄⁺)

Eliminar

⇒

18

MUESTRAS SALINAS SIN MO 

¿Por qué se deben eliminar los metales pesados?

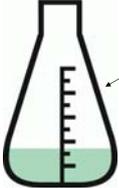
- Al hacer ajustes de pH en medio alcalino precipitan formando los hidróxidos.
- Algunos cationes pueden dar reacciones de óxido reducción.

19

MUESTRAS SALINAS SIN MO 

¿Cómo se eliminan los metales pesados?

Todos los carbonatos son insolubles



Ebullición x 10 min. con Na₂CO₃ hasta que no haya liberación de NH₃.

Ej: $PbSO_4 + Na^+ + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3 + SO_4^{2-} + Na^+$

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3$

$Cu^{2+} + NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

20





PbCO₃

→

Se elimina

SO₄²⁻
Na⁺
CO₃²⁻

$\xrightarrow{CH_3COOH}$

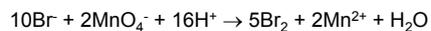
SPAA

21

Reacciones redox

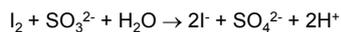


KMnO₄ en medio H⁺ (Oxidante fuerte)



Aniones de carácter reductor: S²⁻ SO₃²⁻ S₂O₃²⁻ AsO₃³⁻ PO₃³⁻
I⁻ Br⁻ SCN⁻ C₂O₄²⁻ NO₂⁻

I₂ en medio H⁺ (Oxidante débil)



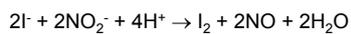
Aniones de carácter reductor energicos: S²⁻ SO₃²⁻ S₂O₃²⁻
AsO₃³⁻ PO₃³⁻

22

Reacciones redox



KI en medio H⁺ (Reductor)



Aniones de carácter oxidante: CrO₄²⁻ AsO₄³⁻ NO₂⁻

23

Muestra salina blanca, insoluble en agua



Test en muestra seca

Test a la llama

verde

Ba²⁺

Test H₂SO₄ dil.

Hg₂²⁺ (+)

SO₃²⁻ S₂O₃²⁻ SCN⁻

Pb²⁺ (-)

No hay S²⁻

Test H₂SO₄ conc.

Gases incoloros

No hay I⁻

Se eliminaron MP \Rightarrow SPAA

No hay oxidantes

NO₂⁻ CrO₄²⁻ AsO₄³⁻

Test MnO₄⁻

(+)

Iones presentes: Ba²⁺

Test I₂

(+)

Iones probables: SO₃²⁻ S₂O₃²⁻

Test I⁻

(-)

SCN⁻, Cl⁻ PO₄³⁻ SO₄²⁻ SiO₃²⁻

CO₃²⁻ F⁻

24



PRECIPITACION

$$I^- + Cl^- \xrightarrow{Ag^+}$$



$[Ag^+][I^-] = K_{ps} AgI = 10^{-16}$

$[Ag^+][Cl^-] = K_{ps} AgCl = 10^{-10}$

$[Ag^+] = \frac{K_{ps} AgI}{[I^-]} = \frac{K_{ps} AgCl}{[Cl^-]}$

$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{ps} AgI}{K_{ps} AgCl} = \frac{10^{-16}}{10^{-10}} = 10^{-6}$

25



Tabla 2. Constantes de producto de solubilidad de algunas sales de Bario y Calcio

Compuesto	Fórmula	Kps
Arseniato	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	7.7x10 ⁻³¹
Carbonato	BaCO ₃	1.6x10 ⁻⁹
Cromato	BaCrO ₄	1.2x10 ⁻¹⁰
Fluoruro	BaF ₂	2.4x10 ⁻⁵
Fosfato	Ba ₃ (PO ₄) ₂	6.0x10 ⁻³⁹
Hidróxido	Ba(OH) ₂	5.0x10 ⁻³
Oxalato	BaC ₂ O ₄	1.5x10 ⁻⁸
Nitrato	Ba(NO ₃) ₂	4.5x10 ⁻³
Sulfato	BaSO ₄	1.0x10 ⁻¹⁰
Sulfito	BaSO ₃	1.0x10 ⁻⁸
Tiosulfato	BaS ₂ O ₃	1.0x10 ⁻⁴
Arseniato	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6.8x10 ⁻³³
Carbonato	CaCO ₃	4.7x10 ⁻⁹
Cromato	CaCrO ₄	7.1x10 ⁻⁴
Fluoruro	CaF ₂	1.7x10 ⁻¹⁰
Hidróxido	Ca(OH) ₂	5.5x10 ⁻⁶
Oxalato	CaC ₂ O ₄	2.1x10 ⁻⁹
Fosfato	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2.0x10 ⁻³⁹
Sulfato	CaSO ₄	2.4x10 ⁻⁵
Sulfito	CaSO ₃	1.0x10 ⁻⁴

26



Tabla 1. Constantes de productos de solubilidad de sales de plata

Compuesto	Fórmula	Kps
Acetato	AgC ₂ H ₃ O ₂	2.3x10 ⁻³
Arseniato	Ag ₃ AsO ₄	1.0x10 ⁻²²
Bromuro	AgBr	5.2x10 ⁻¹³
Carbonato	Ag ₂ CO ₃	8.2x10 ⁻¹⁰
Cloruro	AgCl	1.8x10 ⁻¹⁰
Cromato	Ag ₂ CrO ₄	2.4x10 ⁻¹²
Cianuro	AgCN	2.0x10 ⁻¹⁶
Yoduro	AgI	8.3x10 ⁻¹⁷
Oxido	Ag ₂ O	2.6x10 ⁻⁸
Fosfato	Ag ₃ PO ₄	1.0x10 ⁻²¹
Sulfato	Ag ₂ SO ₄	1.7x10 ⁻⁵
Sulfito	Ag ₂ SO ₃	1.5x10 ⁻¹⁴
Sulfuro	Ag ₂ S	7.0x10 ⁻⁵⁰
Tiocianato	AgSCN	1.0x10 ⁻¹¹
Oxalato	Ag ₂ C ₂ O ₄	1.0x10 ⁻¹¹
Arsenito	Ag ₃ AsO ₃	1.0x10 ⁻¹⁷
Nitrito	AgNO ₂	1.0x10 ⁻⁴

27

Tubo 4	Tubo 5	Tubo 6
CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻
F ₂ ²⁻	F ₂ ²⁻	F ₂ ²⁻
SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SiO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
C ₂ O ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
CrO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
PO ₄ ³⁻	PO ₄ ³⁻	PO ₄ ³⁻
PO ₃ ³⁻	PO ₃ ³⁻	PO ₃ ³⁻
AsO ₄ ³⁻	AsO ₄ ³⁻	AsO ₄ ³⁻
AsO ₃ ³⁻	AsO ₃ ³⁻	AsO ₃ ³⁻
SO ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻
S ₂ O ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
CN ⁻	CN ⁻	CN ⁻
I ⁻	I ⁻	I ⁻
Br ⁻	Br ⁻	Br ⁻
S ²⁻	S ²⁻	S ²⁻
Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻
SCN ⁻	SCN ⁻	SCN ⁻
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻

PROTOCOLO DE ANÁLISIS

Muestra seca

Ensayos preliminares

- Test llama
- Test NH₄⁺
- Test H₂SO₄ 6N
 - Efervecencia
 - Papel Hg₂⁺²
 - Papel Pb⁺
- Test H₂SO₄ conc color

1º Moler

2º Homogeneizar

Característica - información

Muestra solución (SPAA)

- Reacciones Redox
 - MnO₄⁻ + H⁺ + mtra
 - I₂ + H⁺ + alm + mtra
 - I⁻ + H⁺ + alm + mtra
- Rxs de orientación por pp de A⁻ con sol. de sales de Ca⁺²-Ba⁺² y Ag⁺
 1. mtra pH9 + Ca-Ba4. mtra pH neutro + Ag⁺
 2. mtra pH5 + Ca-Ba5. mtra pH HNO₃ + Ag⁺
 3. mtra pH1 + Ca-Ba6. mtra pH NH₃ + Ag⁺



REACCIONES IDENTIFICACIÓN PARA ANIONES

Fosfatos.

Molibdato de amonio: a 10 gotas de (S.P.) en medio HNO_3 agregue 5 mL de solución reactivo de molibdato de amonio. Calentar a 60°C durante 5 minutos. Observe la formación de precipitado.

Arsenitos

Reacción con tioacetamida: A 2 mL de S.P. a pH 7 agregue dos gotas de HCl 6 N (la solución resultante debe ser aproximadamente 0,3 N), agregue 10 gotas de solución de tioacetamida y caliente a baño maría. Observe la formación de precipitado.

Arseniatos:

Reacción con tioacetamida: A 2 mL de (S.P.) a pH 7 agregue dos gotas de HCl 6N ($\text{H}^+ \pm 0.3\text{N}$) y un cristal de NH_4I (o dos gotas de solución de KI) caliente hasta ebullición. Enfríe y agregue 10 gotas de solución de tioacetamida y caliente a baño María. Observe la formación de precipitado.

34

REACCIONES IDENTIFICACIÓN PARA ANIONES

Sulfuros

a) Con Nitroprusiato de Sodio: En una placa de toque o en una cápsula coloque una gota de S.P., una gota de NaOH y una gota de solución diluida de Nitroprusiato de sodio recién preparada. Observe coloración. Paralelamente haga una reacción en blanco y una con solución patrón.

b) Catálisis de la reacción de I^2 con azida sódica: En una placa de toque o en una cápsula coloque 2 gotas de S.R. I^2 -azida sódica y agregue una gota de S.P. a pH 7. Observe burbujeo y decoloración. Esta reacción también es positiva con SCN^- y S^{2-3-2}

NOTA: Esta reacción también la catalizan los S^{2-} no descomponibles por ácidos.

35



DEDUCCIÓN ANALÍTICA

1. Esquema de pp
2. Rx redox
3. Test H_2SO_4
4. Test NH_4^+
5. Test a la llama

36

MUESTRAS SALINAS SIN MO

CONTRAMUESTRA

ANÁLISIS ANIONES SPAA
 Reacciones Redox
 Reacciones de Precipitación
 Reacciones Específicas

ANÁLISIS EN MUESTRA SECA
 Análisis a la llama
 Reacciones de desprendimiento de gases

ANÁLISIS CATIONES SPAC
 Marcha de Cationes
 Reacciones Específicas

Disolución muestra

40

Ensayos preliminares

Test a la llama Na^+ K^+ Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+}

Otros cationes también dan color a la llama pero se identifican por otros caminos y no los consideramos colores característicos
 Ej Cu^{2+}

41

Color importante

Sales de :

- Cu^{2+} azules
- Ni^{2+} verdes
- Co^{2+} rosado fuerte
- Mn^{2+} rosado pálido
- Cr^{3+} verde oscuro o violeta oscuro
- Fe^{2+} verde claro
- Fe^{3+} amarillo si se encuentra con Cl^-

42



Asociación con aniones

AgCl blanco
AgBr amarillo pálido
AgI amarillo

Los sulfuros presentan colores de gran utilidad en identificación y los utilizaremos con este fin.



esquema

43



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE CATIONES

Los cationes reaccionan con:

HCl 6N formando cloruro insoluble: $Ag^+ Pb^{2+} Hg_2^{2+}$.

H₂S en H⁺ 0,3N formando un sulfuro insoluble: $Ag^+ Pb^{2+} Hg_2^{2+} Hg^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+} Cd^{2+} As^{3+} As^{5+} Sb^{3+} Sb^{5+} Sn^{2+} Sn^{4+}$.

H₂S en OH⁻ 0,3N formando un sulfuro insoluble: los mismos que pp en medio ácido, además de $Fe^{3+} Ni^{2+} Co^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+}$.

No forman sulfuros insolubles con H₂S: $Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+} Mg^{2+} Al^{3+} Cr^{3+}$. Además los sulfuros de arsénico, antimonio y estaño se pueden solubilizar frente a un exceso de ión sulfuro en medio alcalino por formación de tiosales.

NH₃ 6N formando un precipitado: $Ag^+ Pb^{2+} Hg_2^{2+} Hg^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+} Cd^{2+} Sb^{3+} Sb^{5+} Sn^{2+} Sn^{4+} Fe^{3+} Al^{3+} Cr^{3+} Ni^{2+} Co^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+} Mg^{2+}$.

No precipitan con NH₃ 6N: $Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+} AsO_3^{3-} AsO_4^{3-}$.

44



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE CATIONES

Frente a un exceso de NH₃ se solubiliza el precipitado de: $Ag^+ Cu^{2+} Cd^{2+} Ni^{2+} Co^{2+} Zn^{2+}$, por la formación de complejos amoniacales.

NaOH 6N formando un precipitado: $Ag^+ Pb^{2+} Hg_2^{2+} Hg^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+} Cd^{2+} Sb^{3+} Sb^{5+} Sn^{2+} Sn^{4+} Fe^{3+} Al^{3+} Cr^{3+} Ni^{2+} Co^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+} Mg^{2+}$.

No precipitan con NaOH 6N: $Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+} AsO_3^{3-} AsO_4^{3-}$.

Frente a una exceso de NaOH se solubiliza el precipitado de: $Pb^{2+} Sb^{3+} Sb^{5+} Sn^{2+} Sn^{4+} Al^{3+} Cr^{3+} Zn^{2+}$, por formación de complejos hidroxilados.

SO₄²⁻ formando un sulfato insoluble: $Pb^{2+} Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+}$.

CO₃²⁻ formando un precipitado insoluble: con los cationes de los metales "pesados".

No precipitan con CO₃²⁻: $NH_4^+ Na^+ K^+$.

45

MUESTRAS SALINAS SIN MO

ANÁLISIS DE CACIONES

DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA → SPAC

1° H₂O

2° HNO₃ (todos los nitratos son solubles, poder oxidante genera residuos insolubles)

3° HCl aporta H⁺ pero además Cl⁻ complejante. Excepto: Ag⁺ Pb²⁺ Hg₂²⁺

4° HNO₃ : HCl = 1:3 (agua regia)

Frío - Caliente



Probar solubilidad en H₂O y medir el pH de la solución acuosa

Cationes que hidrolizan → pH ácido

Fe³⁺ + H₂O ⇌ Fe(OH)₃ + H⁺

Bi³⁺ + H₂O ⇌ Bi(OH)₃ + H⁺

Cationes que hidrolizan fuertemente

Bi³⁺ Sn²⁺ Sb³⁺ Fe³⁺ Hg²⁺ Al³⁺

Presentan pH en H₂O muy bajo, en una primera etapa aparecen como solubles
Pero aparece un pp por formación del hidróxido, para disolverlos hay que acidificar para desplazar el equilibrio.



TEST DE ORIENTACION GENERAL PARA CACIONES

Solución Preparada Para Análisis de Cationes SPAC

H ₂ SO ₄ 6N →	CaSO ₄ PbSO ₄ BaSO ₄ SrSO ₄
HCl 6N →	PbCl ₂ AgCl Hg ₂ Cl ₂
S ²⁻ (H ⁺) →	S ²⁻ de: Ag ⁺ Pb ²⁺ Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺ Bi ³⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Sn ²⁺ Sb ³⁺ As ³⁺
S ²⁻ (OH ⁻) →	S ²⁻ de: Fe ³⁺ Ni ²⁺ Co ²⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺ y los anteriores aunque se disuelven Sn ²⁺ Sb ³⁺ As ³⁺ porque forman tiosales.
S ²⁻ (neutro) →	Se forman todos los sulfuros exceto Al ³⁺ Cr ³⁺ Ca ²⁺ Ba ²⁺ Sr ²⁺ Mg ²⁺



FILTRADO B Grupo de cationes en forma de complejos hidroxilados

Probar la presencia de grupo \rightarrow Acidificando hasta pH 6 - 7 \leftarrow esquema

\downarrow Si da precipitado

Con Tioacetamida para reconocer el catión

Sn(OH)_4^{2-} (incoloro) Pb(OH)_4^{2-} (incoloro) Al(OH)_4^- (incoloro) Sb(OH)_4^- (incoloro) Cr(OH)_4^- (incoloro)	$\xrightarrow[\text{pH 6-7}]{\text{CH}_3\text{COOH}}$	Sn(OH)_2 (bco. gel.) Pb(OH)_2 (bco. gel.) Al(OH)_3 (bco. gel.) Sb(OH)_3 (bco. gel.) Cr(OH)_3 (verde. gel.)	$\xrightarrow{\text{S}^{2-}}$	SnS_2 (amarillo sucio) PbS (negro) Al(OH)_3 Sb_2S_3 (naranja fuerte) Cr(OH)_3
soluble		insoluble		insoluble

52

FILTRADO C

Sobre la solución C ácida se puede investigar la presencia en forma preliminar o realizar reacciones específicas.

Hg^{2+} Bi^{3+} Fe^{3+} Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+} Mg^{2+} Mn^{2+}	$\xrightarrow[\text{S}^{2-}]{\text{NH}_3 (\text{pH 6-7})}$	HgS (negro) Bi_2S_3 (negro) Fe_2S_3 (negro) Mg(OH)_2 MnS (rosado) Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+}
Soluble		Sulfuros insolubles

53

REACCIONES IDENTIFICACIÓN PARA CATIONES

FILTRADO A (SOLUCIÓN AMONIACAL)

SOLUCION A.

a) 5 gotas de sol. A + HCl (pH1) \rightarrow AgCl (Ag^+)

b) 5 gotas de sol. A + H^+ (pH8) + DMG \rightarrow pp rojo (Ni^{2+})

c) 5 gotas de sol. A + H^+ (pH1) + $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ \rightarrow pp pardo rojizo (Cu^{2+})

d) 5 gotas de sol. A + HCl (pH1) + S.R. Vogel \rightarrow color azul (Co^{2+})

e) 5 gotas de sol. A + S.R. tioacetamida \rightarrow CdS amarillo (Cd^{2+})

f) 5 gotas de sol. A + S.R. tioacetamida \rightarrow ZnS blanco (Zn^{2+})

NOTA: En presencia de Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^+ , Co^{2+} cuyos sulfuros son de color negro, es necesario separarlos para investigar Cd^{2+} o Zn^{2+} como sulfuros. Igualmente la identificación Cd^{2+} y Zn^{2+} , uno en presencia del otro, exige una separación previa.

54

REACCIONES IDENTIFICACIÓN PARA CATIONES

FILTRADO B (SOLUCIÓN DE LOS COMPLEJOS HIDROXILADOS)

ANÁLISIS DEL GRUPO DE LOS ANFOTEROS : SOLUCION B.

a) 5 gotas de sol. B + H₂SO₄ → PbSO₄ pp blanco (Pb⁺²)

b) 5 gotas de sol. B + HCl + Zn⁰ → Observe coloración a la llama (Sn⁺²⁺⁴)
termoluminiscencia

c) 5 gotas de sol. B se neutralizan → Al(OH)₃ → Reacción de Thenard (Al⁺³)
Coloración azul

d) 5 gotas de sol. B+Al⁰ → Sb⁰ negro (Sb⁺²⁺⁵)

e) 5 gotas de sol. B + H₂O₂ + NaOH → CrO₄²⁻ (Cr⁺⁶)
Solución amarilla

55

REACCIONES ESPECÍFICAS PARA CATIONES

SOLUCION C (SOLUCIÓN ACIDA)

ANÁLISIS DE LA SOLUCION ACIDA

Solución C en medio HCl.

a) 5 gotas de sol. C + SnCl₂ → Hg₂Cl₂ + Hg²⁺ (Hg⁺²)
pp negro

b) 5 gotas de sol. C + NaOH → Bi(OH)₃ + SnO₂ → Bi³⁺
pp blanco gelatinoso

c) 5 gotas de sol. C + KSCN + HCl → Fe(SCN)₃ (Fe⁺³) rojo sangre
 5 gotas de sol. C neutralizada + SO₄²⁻ → pp (sulfatos de alcalino-terreos)
llama (Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺)

d) 5 gotas de sol. C neutra + SO₄²⁻ + tiacetamida → en solución sólo Mg²⁺

Mg²⁺ + (NH₄)₂PO₄ + NH₃ → MgNH₄PO₄ pp blanco

Solución C en medio HNO₃ + BiO₂ → MnO₄⁻ (Mn⁺⁷)
Solución violeta

56

Una muestra, levemente rosada, constituida por 2 sales entrega el siguiente protocolo de análisis:

Ensayos preliminares:
 Test a la llama: negativo, Test álcali: negativo, Test H₂SO₄ diluido: negativo, Test H₂SO₄ conc.: positivo, vapores pardos.
 Metales pesados: positivo

Se eliminan metales pesados y la **solución preparada para análisis de aniones** entrega la siguiente información:

Test redox: KMnO₄ y para I₂ en medio H⁺: positivo
 I⁻: negativo

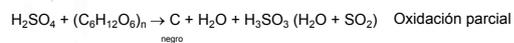
Test de precipitación: sólo precipita con Ba²⁺ a pH 9 y con Ag⁺ a pH7

Análisis de cationes: la muestra se disuelve en ácido y al tratar con carbonato de sodio precipita, no se disuelve en NH₃, se disuelve parcialmente en NaOH y la solución B obtenida precipita con sulfuro dando un precipitado negro. El pp restante que no se disolvió en NaOH se trata con HCl y HNO₃ y se disuelve completamente, esta solución C no pp con sulfato pero con sulfuro da un pp de color rosado. Indique la composición de la muestra, justificando cada etapa del análisis.

57

MUESTRAS SALINAS CON MO

Detección de la MO con H₂SO₄ conc.: ennegrecimiento por carbonización y olor característico a azúcar quemada.



58

¿POR QUÉ ELIMINAR LA MO?

Interfiere en el análisis de las muestras ya que posee propiedades reductoras.

Tiene capacidad complejante.

La MO de alto peso molecular insolubiliza las muestras.

Si hay MO no procede test a la llama, ya que la MO enmascara la coloración de los cationes.

59

¿CÓMO ELIMINAR LA MO?

VÍA SECA

MUFLAS (hornos eléctricos)

- 100 – 110 °C pérdida de H₂O
- 200 – 250 °C quemado suave
- 500 – 550 °C calcinación

En el proceso se pierden componentes volátiles P, As, Sb, Hg, S, etc.

VÍA HÚMEDA

Métodos que usan distintos reactivos oxidantes en solución.

- H₂O₂ – HNO₃ (horno microondas)
- HClO₄
- H₂SO₄ – HNO₃ (método sulfonítrico)

NaBrO (Br₂ ½ OH⁻)

60

MÉTODO SULFONÍTRICO

Método KJELDAHL

HNO₃ conc.

H₂SO₄ conc.

T° ebullición HNO₃ 56 °C
T° ebullición H₂SO₄ 270 °C

HNO₃ + (C₆H₁₂O₆)_n → CO₂ + H₂O + NO₂

H₂SO₄ + (C₆H₁₂O₆)_n → C + H₂O + H₂SO₃ (H₂O + SO₂)

Vapor blanco denso

Elimina MO de bajo PM

Calentar hasta descomposición del H₂SO₄ (SO₃) humos blancos

61

Después de eliminar MO dos situaciones posibles

Solución sin residuo

→ SPAC analizar
Marcha cationes

Solución con residuo

→ Separar sólido del líquido y analizar ambos

→ SPAC analizar
Marcha cationes

→ Residuo analizar ⁶²

62

Por lo tanto en muestras con MO no se analizará aniones y no se hará test a la llama.

63

MUESTRAS METÁLICAS

característica

En la naturaleza en estado elemental o formando óxidos
 Alta densidad > 5 gcm⁻³ Fe Cu Pb Zn Ag Hg Au Pt etc.
 Baja densidad < 5 gcm⁻³ Al Mg

Duros
 Maleables
 Buenos conductores de calor y electricidad
 Dúctiles
 Brillo metálico
 Algunos con propiedades magnéticas

Aleaciones
 Mezcla de metales por fusión. Aleaciones de Hg son las llamadas amalgamas.

Baños metálicos, recubrimiento de un metal con una película de otro metal

64

Tipos de aleaciones

Latón	80% Cu	20 % Sn	Pb Fe Ni	
Bronce	70% Cu	30% Zn	Pb Fe Ni	
Monel	67% Ni	28% Cu	5% Al	
Wood	50% Bi	25% Pb	12,5% Sn	12,5% Cd
Devarda	50%Cu	45% Al	5% Zn	
Aceros	Fe	0,5-1,5% C	Mo Ni Cr Si	

65

MUESTRAS METÁLICAS

Análisis  **Disolución**

1º HNO₃ 1:1
 2º HCl 1:1
 3º HCl:HNO₃ =3:1

66

MUESTRAS METÁLICAS

Disolución

Excenta de Sn Sb
alcalinos Ca Ba Sr

SPAC analizar
Marcha cationes

Separar sólido
del líquido y
analizar ambos

SPAC analizar
Marcha cationes

Residuo analizar

MUESTRAS METÁLICAS

Residuo proveniente del
tratamiento con HNO_3

Residuo analizar

SnO_2
 Sb_2O_5
Color blanco

$\text{HCl, caliente} \rightarrow \text{SnO}_2$

$\text{H}_2\text{O, caliente} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \xrightarrow{\text{S}^{2-}} \text{SnS}_2$
pp amarillo sucio

$\text{Sb}^{5+} \xrightarrow{\text{S}^{2-}} \text{Sb}_2\text{S}_5$
pp naranja fuerte

Reacción específica:
termoluminiscencia

MUESTRAS METÁLICAS

Residuo proveniente del
tratamiento con HCl

Residuo analizar

AgCl
 PbCl_2
Color blanco

RESIDUOS INSOLUBLES

SO₄²⁻: de Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺ y algunos de Fe³⁺, Al³⁺ y Cr³⁺ calcinados

Halogenuros de Ag⁺: Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, ferri y ferrocianuros de origen natural

Óxidos: Al₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₅, Fe₂O₃

Otros: Silicatos, SiO₂, C⁰, S⁰, CaF₂, HgS rojo mineral y PbCrO₄ fundido

70

DIGREGANTES

ÁCIDOS

H₂SO₄ concentrado
 K₂S₂O₇ (pirosulfato de potasio) (residuo : disgreg. = 1 : 6)
 H₂SO₄ diluido + Zn⁰

ALCALINOS

KOH
 Mezcla oxidante (Na₂CO₃ : KNO₃ = 5 : 1)
 Mezcla sulfurante o azufrada (Na₂CO₃ : S = 1 : 1)
 Mezcla fundente universal (Na₂CO₃ : K₂CO₃ = 1 : 1)

71

ANÁLISIS MUESTRA COMPLETA

MUESTRA METÁLICA

Disolución con Ácidos

↓

SPAC
(si hay residuo analizar)

MUESTRA NO METÁLICA

Con MO Sin MO

(eliminar)

↓

SPAC
(si hay residuo analizar)

Sin MP Con MP

↓ ↓ ↓

SPAA Disolver (ácidos) Eliminar (Ebullición con Na₂CO₃)

(Na, K, NH₄⁺ llama, test amonio)

↓ ↓

SPAC (si hay residuo analizar) SPAA

MO: materia orgánica
 MP: metal pesado
 SPAC: solución preparada análisis cationes
 SPAA: solución preparada análisis aniones

72
