

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**ANÁLISIS CUALITATIVO
MARCHA ANALÍTICA DE CATIONES**

MATERIAL ELABORADO POR: ALBERTO J. FERNÁNDEZ C.

Caracas, Octubre de 2001

INDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| Grupo Soluble..... | 5 |
| Amonio..... | 6 |
| Sodio..... | 6 |
| Potasio..... | 8 |
| Grupo de Cloruros..... | 9 |
| Identificación de Hg_2^{+2} y Ag^+ | 11 |
| Grupo de los Hidroxi - Bemzoatos..... | 14 |
| Procedimiento de precipitación de cationes del grupo de hidroxibenzoatos:..... | 15 |
| Separación de cationes del grupo de hidroxibenzoatos..... | 16 |
| Identificación de Sn^{+4} y Sb^{+3} | 16 |
| Separación e identificación de Bi^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+3} y Cr^{+3} | 17 |
| Identificación de Fe y Bi..... | 18 |
| Reconocimiento de Bi^{+3} | 18 |
| Reconocimiento de Fe^{+3} | 19 |
| Reconocimiento de Cr^{+3} y Al^{+3} | 19 |
| Reconocimiento de Al^{+3} | 19 |
| Grupo de los fluoruros..... | 24 |
| Separación del grupo de los fluoruros..... | 25 |
| Separación e identificación del Pb^{+2} | 25 |
| Separación e Identificación de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} y Mg^{+2} | 26 |
| Identificación del Mg^{+2} | 27 |
| Identificación del B^{+2} | 28 |
| Reconocimiento de Sr^{+2} | 29 |
| Reconocimiento de Ca^{+2} | 29 |
| Grupo No Anfóteros..... | 33 |
| Separación del grupo No Anfótero..... | 33 |
| Separación y Reconocimiento de Mn^{+2} , Fe^{+2} y Hg^{+2} | 34 |
| Reconocimiento de Mn^{+2} | 34 |
| Reconocimiento de Fe^{+2} | 35 |
| Reconocimiento de Hg^{+2} | 35 |
| Separación y reconocimiento de Cu^{+2} | 36 |
| Separación y reconocimiento de Co^{+2} | 37 |
| Separación y reconocimiento de Ni^{+2} | 37 |
| Reconocimiento de Cd^{+2} | 38 |
| Grupo Anfotérico..... | 41 |
| Separación del grupo anfótero..... | 41 |
| Reconocimiento del Sn^{+2} | 41 |
| Reconocimiento de As^{+3} y Zn^{+2} | 42 |
| Arsénico..... | 42 |
| Cinc..... | 43 |

INTRODUCCIÓN

El área de la química analítica que contempla la determinación de las especies químicas en una muestra se conoce como Análisis Cualitativo. La dificultad que se puede presentar en el análisis cualitativo depende de la naturaleza de la muestra en aproximadamente un 100 %, por ejemplo es obvia la complejidad del análisis de muestras de origen biológico (fluidos y tejidos biológicos, etc.), efluentes industriales u otras, las cuales requieren el uso de las técnicas analíticas más modernas y operadores experimentados. Sin embargo, el análisis de los elementos mayoritarios en una muestra de agua de mar puede realizarse de forma sencilla y rápida, empleando técnicas clásicas. Los problemas de análisis planteados en este bloque de prácticas son relativamente sencillos los cuales involucran el análisis de soluciones acuosas que contienen aniones y cationes y de muestras sólidas preparadas a partir de sales puras.

En general el procedimiento o esquema de separación y de identificación de los iones que se encuentran en una muestra dada, se conoce como marcha analítica. Una marcha analítica involucra una serie de pasos basados en reacciones químicas, en donde los iones se separan en grupos que poseen características comunes; por ejemplo la solubilidad de sus respectivos hidróxidos en un determinado intervalo de pH. Luego estos grupos de iones pueden ser tratados químicamente para separar e identificar mediante reacciones específicas selectivas de cada uno de los iones que lo componen. Como por ejemplo: la formación de un complejo coloreado en solución o la formación de un precipitado cuando se le añade un determinado reactivo en condiciones químicas adecuadas. La separación y análisis de cationes en solución siguen patrones determinados por las diferencias de solubilidades de varios tipos de compuestos de los iones metálicos. Es así, que compuestos de baja solubilidad como algunos: cloruros, sulfatos, fluoruros, hidróxidos, sulfuros, fosfatos, entre otros, se pueden utilizar para aislar ciertos iones de otros de naturaleza más solubles. Este método de

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

separación es aplicable en aquellos casos en donde se pueda controlar cuidadosamente la concentración de iones en solución (precipitación selectiva).

En la bibliografía se encuentran reportados varios esquemas de separación o marchas analíticas, basadas en el uso de un conjunto de reactivos químicos y condiciones de reacción que conllevan a separar e identificar los iones de una muestra desconocida. Cualquiera de estos procedimientos involucran el manejo y conocimiento de:

- Leyes que rigen el equilibrio químico y equilibrio iónico.
 - Reacciones de precipitación, producto de solubilidad, factores que afectan la solubilidad.
 - Reacciones ácido-base.
 - Formación y estabilidad de complejos.
 - Anfoterismo.
 - Reacciones de óxido-reducción.
-
- Semi micro Qualitative Analysis. Franck Welcher and Richard Hanhn. D. Van Nostrand Co. Inc. 1955. New York.
 - Química Analítica Cualitativa. Arthur I. Vogel. Editorila Kapelus 1969.
 - Qualitative Analysis and the properties of ions in aqueous solution. Emil J. Slowinski and William L. Masterton. Saunders Golden Series 1971.
 - Chemical separations and Measurements. Theory and Practice of Analytical Chemistry. Denis Peter, John Hayes and Gary Hieftje. Saunders Golden Sunburst Series. 1974.

El esquema de separación o marcha analítica descrita, propone la separación de los cationes en solución en los siguientes grupos:

Grupo Soluble: Sodio (Na^+), Potasio (K^+) y Amonio (NH_4^+).

Grupo Cloruro: Plata (Ag^+), Mercurio (I) (Hg_2^{+2})

Grupo Benzoato Básico: Estaño (IV) (Sn^{+4}), Antimonio (III) (Sb^{+3}), Bismuto (III) (Bi^{+3}), Hierro (III) (Fe^{+3}), Aluminio (III) (Al^{+3}), Cromo (III) (Cr^{+3}).

Grupo Fluoruros: Plomo (II) (Pb^{+2}), Magnesio (II) (Mg^{+2}), Bario (II) (Ba^{+2}), Estroncio (II) (Sr^{+2}), Calcio (II) (Ca^{+2}).

Grupo No Anfotérico: Manganese (II) (Mn^{+2}), Hierro (II) (Fe^{+2}), Mercurio (II) (Hg^{+2}), Cobalto (II) (Co^{+2}), Níquel (II) (Ni^{+2}), Cadmio (II) (Cd^{+2}).

Grupo Anfótero: Estaño (II) (Sn^{+2}), Zinc (II) (Zn^{+2}), Arsénico (III) (As^{+3}).

Grupo Soluble

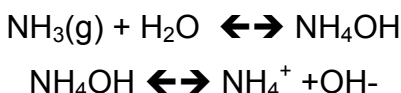
El grupo de cationes solubles deberán ser analizados sin etapas de separación, ya que prácticamente todas las sales de estos cationes son solubles y prácticamente no existen reactivos precipitantes que permitan una separación cuantitativa de estos cationes. Por otra parte deberán ser analizados en la muestra original, previo a la realización de cualquier procedimiento de separación o identificación de cualquier catión, ya que la mayoría de los reactivos empleados en la marcha consisten en soluciones de sales de sodio, potasio o amonio. La identificación puede llevarse a cabo en porciones separadas de la muestra original, ya que las reacciones de identificación no están afectadas por interferencias inter-elemental o pueden ser controladas.

Amonio

El ión amonio en solución puede ser fácilmente reconocido añadiendo a la una porción (aprox. 1 mL) de la solución, contenida en un tubo de ensayo, unas gotas de hidróxido de sodio 6 M, luego la solución se calienta en baño de agua y cuidadosamente se percibe el olor típico del amoníaco desprendido según la siguiente reacción:



Si colocamos un trozo de papel tornasol húmedo en la boca del tubo de ensayo que contiene la solución podremos observar cómo el papel cambia a azul al entrar en contacto con los vapores de amoníaco desprendidos.



Una prueba muy sensible para amonio es la realizada con el tetraiodomercurato (II) de potasio ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$), conocido como reactivo de Nessler. La aparición de un precipitado pardo (marrón – rojo) de $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$. Esta prueba es extremadamente sensible, lo cual puede ser una dificultad si se trabaja en un ambiente de limpieza no controlada: Tubos no bien lavados con residuos de soluciones amoniacaes y/o iones amonio, atmósfera con trazas de amoniaco, esta última situación es la común en un laboratorio en donde se trabaje de forma regular y no cuidadosa con soluciones concentradas de hidróxido de amonio.

Sodio

La separación cuantitativa del sodio es prácticamente imposible debido a la alta solubilidad de sus compuestos, sólo si la concentración de este elemento es muy alta en la muestra problema puede lograrse que una pequeña porción sea precipitada para fines cualitativos.

Alberto J. Fernández C.

Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

La emisión de luz en la zona visible por parte de átomos de sodio excitados en una llama cuando regresan a su estado fundamental, constituye una prueba cualitativa bastante sensible y definitiva de la presencia de este elemento en la solución problema. Cuando una solución de sodio se somete a un calentamiento en una llama aire-propano, ésta se volatiliza lográndose la disociación de la sal en átomos neutros, estos átomos pueden ser parcialmente excitados y/o ionizados. Los átomos neutros excitados poseen un tiempo de vida muy corto, regresando a su estado fundamental liberando la energía de excitación en forma de un cuanto de luz el cual posee una energía igual a la diferencia de energía entre el estado fundamental y la energía del estado excitado. Esta diferencia de energía es única para cada elemento, por lo que la luz emitida poseerá una longitud de onda característica para cada elemento. En el caso específico del sodio la emisión ocurre a 589 nm, lo que corresponde a una luz de color amarillo-naranja.

Para realizar una prueba a la llama (esto es válido para cualquier elemento) para el reconocimiento de sodio, coloque unas gotas de la muestra problema en una cápsula de porcelana y añada unas gotas de HCl 12 M, evapore a sequedad, deje enfriar y añada unas gotas de HCl 12 M. Humedezca en HCl 12 M un alambre de platino, lleve a la llama de un mechero tipo Bunsen, caliente fuertemente, repita el procedimiento hasta que el alambre no produzca la emisión de ningún color, este procedimiento de limpieza le garantiza la eliminación de impurezas que presente el alambre de pruebas previas. Luego introduzca el alambre a temperatura ambiente en la muestra preparada para la prueba y lleve a la llama nuevamente, observe el color amarillo – naranja intenso y su duración. Verifique esta prueba realizando un patrón empleando para ello una gota de nitrato de sodio diluida con 5 gotas de agua y 5 gotas de HCl 12 M. En el caso del sodio, la prueba de la llama es muy sensible, lo cual puede ser una desventaja si tomamos en cuenta que este elemento es un contaminante comúnmente presente en la mayoría de los reactivos químicos, en el agua destilada e incluso presente en el sudor de nuestras manos. Es por ello que es estrictamente necesario realizar una limpieza

Alberto J. Fernández C.

Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

adecuada de los materiales, usar reactivos de adecuada pureza y la realización de blancos.

El ión sodio reacciona con el acetato de uranilo y cinc ($3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 / \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) para formar el acetato uranil de sodio y cinc ($\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) el cual precipita lentamente y puede ser empleado para el reconocimiento del ión sodio. Debe emplearse un exceso de reactivo precipitante y bajas temperatura para favorecer la formación del precipitado. Coloque unas gotas de la muestra a analizar en un tubo de ensayo y añada 10 gotas de solución de acetato de uranilo y cinc, agite y deje reposar en un baño de hielo – agua por unos minutos, la aparición un precipitado, escaso, finamente dividido comprueba la presencia de sodio. No siempre el precipitado se forma, depende de la concentración de sodio presente en la muestra problema.

Potasio

Al igual que el resto de los cationes de este grupo, el reconocimiento del potasio presenta ciertas limitaciones debido a la solubilidad de sus compuestos. Adicionalmente algunas de las pruebas de reconocimiento presentan interferencias por partes de los iones Na^+ y NH_4^+ .

La prueba a la llama en soluciones de potasio producen una coloración violeta características, esta coloración no se mantiene por mucho tiempo. La presencia de pequeñas cantidades de sodio pueden ocultar esta coloración (debido a la intensidad de la llama amarillo – naranja de este elemento). La llama de potasio en una muestra que posea sodio deberá observarse a través de un filtro de absorción que bloquee (absorba) la luz amarilla – naranja y transmita el color violeta. Un vidrio de cobalto (de color azul – violeta) es ideal para este fin. Para realizar esta prueba, se deberá observar la coloración producida, a través del filtro, cuando se introduce el alambre en la llama. Si se observa una llama de color violeta, la presencia de K^+ puede ser confirmada. Realice un patrón empleando una solución

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

de KNO_3 . Luego de observar el color de la llama producida por el patrón realice una prueba con una mezcla 1 a 1 de KNO_3 y NaNO_3 , a fin de observar la interferencia del sodio y su corrección empleando el filtro de absorción.

Los iones potasio forman un precipitado insoluble con el cobaltinitrito de sodio ($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$) en soluciones de ácido acético formando el cobaltinitrito de potasio $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ el cual precipita lentamente en soluciones saturadas. Sin embargo, la presencia de iones amonio interfieren en esta prueba ya que producen un precipitado similar con este reactivo, por ello si la muestra posee ión amonio este deberá ser eliminado de la solución a analizar. El ión I^- también interfiere consumiendo el reactivo precipitante en la oxidación de I^- a I_2 . Para eliminar ambas interferencias deberá calentarse a sequedad la solución a analizar en presencia de ácido nítrico concentrado, a fin de decomponer el ión amonio por el calentamiento y oxidar el I^- a I_2 el cual sublima rápidamente. El residuo de la evaporación se disuelve en agua destilada, se centrifuga para eliminar cualquier residuo insoluble, se añade al sobrenadante limpio una gota de solución de Cobaltinitrito de sodio recién preparado y una gota de ácido acético 6 M. Deje reposar, la aparición de un precipitado de color amarillo confirma la presencia de potasio. El calentamiento de la solución acelera la formación del precipitado.

Grupo de Cloruros

Del esquema de separación considerado dos cationes forman cloruros suficientemente insolubles como para que su precipitación sea prácticamente completa y garantizar que sean separados de la muestra original, evitando así su interferencia en los grupos y pruebas subsecuentes. El Hg_2^{+2} y Ag^+ , precipitan en forma de cloruros cuantitativamente con ácido clorhídrico en caliente.

| | |
|--------------------------|----------------------------|
| AgCl | Kps: 1.1×10^{-10} |
| Hg_2Cl_2 | Kps: 1.1×10^{-18} |

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

La acidez del medio previene la precipitación de los oxiclорuros de bismuto y antimonio si tomamos en cuenta la reacción de precipitación:



Por otra parte la, realización de la precipitación en caliente previene la precipitación del PbCl_2 , el cual posee un K_{ps} relativamente bajo (1×10^{-4}) a temperatura ambiente como para producir sólo una separación parcial de este catión. La solubilidad de éste cloruro se incrementa notablemente con la temperatura, así que en estas condiciones el Pb^{+2} se mantiene en solución hasta su subsiguiente separación en grupo de los fluoruros. Es de entender, que una vez que se ha añadido el HCl para la separación de este grupo la solución deberá mantenerse en caliente para evitar la precipitación incompleta del Plomo, lo que ocasionaría no sólo interferencias en la identificación de los iones de este grupo, sino el riesgo de poderlo separar o identificar en el grupo correspondiente por pérdidas sucesivas al enfriar la solución.

En general, un exceso de reactivo precipitante garantiza una separación completa de los cationes de interés, ya que se favorece la formación del precipitado por el exceso del precipitante. En este caso en particular, se debe evitar un gran exceso de ión cloruro, ya que la solubilidad de AgCl aumenta por la formación del complejo AgCl_2^- , disolviendo el precipitado formado de acuerdo a la siguiente reacción:



Para realizar la separación de este grupo, coloque un mililitro de la solución problema en un tubo de centrifuga de vidrio, caliente en baño de agua por unos 10 minutos añada 3 gotas de HCl 6 M. La formación de precipitado gelatinoso de color blanco crema verifica la presencia de alguno de los cationes de este grupo. Centrifugue en caliente, separe la solución a un tubo limpio, caliente de nuevo y

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

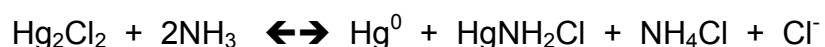
añada una gota adicional de HCl para verificar la precipitación completa de los cloruros. Repita esta operación hasta que no se forme mas precipitado. Combine los precipitados en un tubo limpio. Guarde la solución limpia producto de la precipitación, para la separación del siguiente grupo de cationes.

Es este punto es necesario destacar, que la separación cuantitativa de los iones Ag y Hg como cloruros deberá llevarse a cabo en las condiciones especificadas arriba, de lo contrario se corre el riesgo de interferencias en el reconocimientos de estos iones y en grupos siguientes.

El precipitado, en principio conformado por ambos cloruros, debe ser lavado con agua cuidadosamente para eliminar cualquier residuo de la solución original que contiene otros iones, este lavado debe garantizar que en el precipitado sólo estén presentes los cloruros de plata y mercurioso.

Identificación de Hg_2^{+2} y Ag^+ .

El precipitado del grupo de los cloruros luego del lavado se le añade hidróxido de amonio 6 M. En presencia de amoniaco el ión mercurioso sufre oxidación – reducción (auto oxidación) :



En principio el precipitado de Hg_2Cl_2 de color blanco, se torna gris a negro por la formación de mercurio metálico finamente dividido (color negro) y de $HgNH_2Cl$ (color blanco). De esta forma la presencia de un precipitado blanco de cationes del grupo cloruros y su posterior descomposición y aparición de un precipitado negro al añadir hidróxido de amonio 6 M indica la presencia de ión mercurioso.

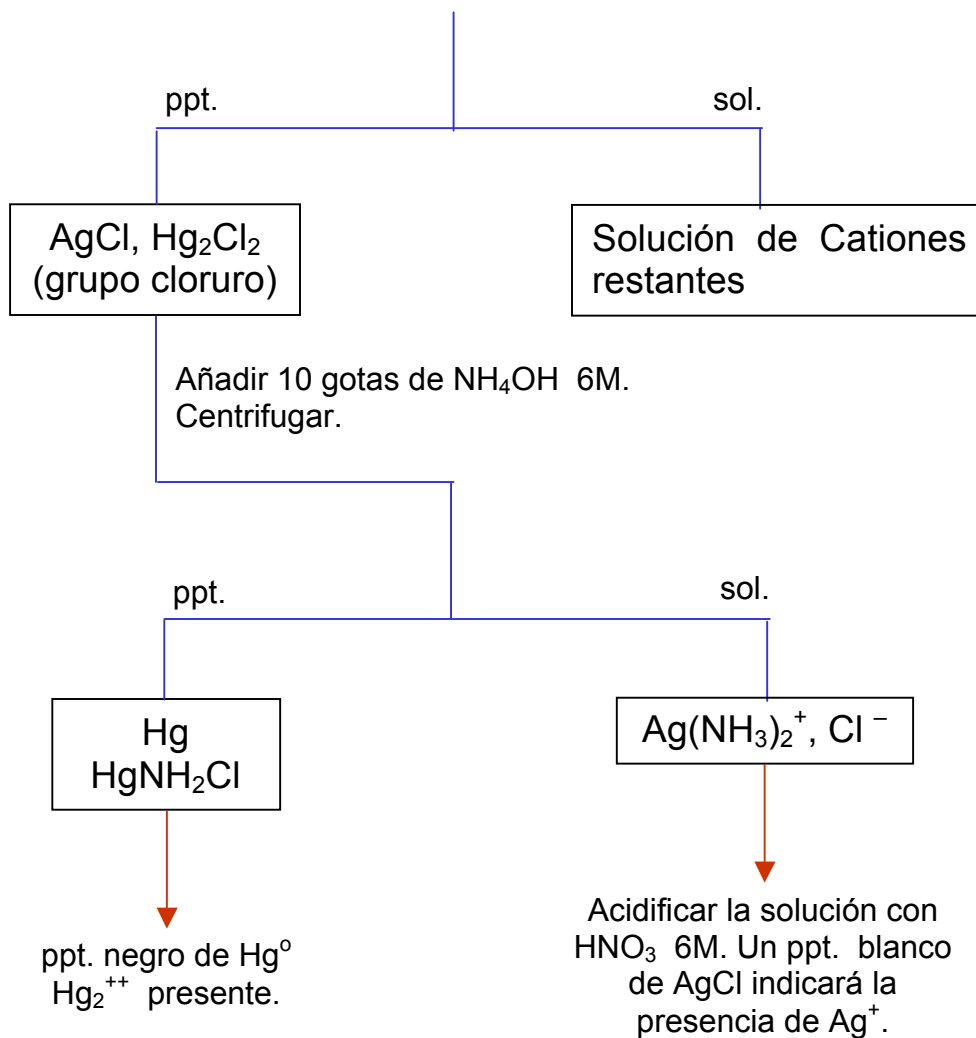
En presencia de hidróxido de amonio el $AgCl$ se disuelve gracias a la formación del complejo entre el ión Ag^+ y el amonio, el cual posee una constante de formación muy favorable:



La formación del complejo soluble desplaza el equilibrio del cloruro de plata hacia la formación de ión plata e ión cloruro. Si se añade suficiente hidróxido de amonio, el precipitado se disuelve completamente formando una solución incolora. Una adición de ácido nítrico 6 M a esta solución produce la eliminación del amoníaco formando NH_4^+ , liberando así el ión Ag^+ , por lo se favorece la precipitación del cloruro de plata (precipitado blanco).

El esquema de separación e identificación de los cationes del grupo de los cloruros se resume a continuación.

Usar 2 ml de la solución desconocida. Calentar la solución a ebullición y agregar 3 gotas de HCl 6M. Centrifugar aún en caliente. Para verificar la precipitación completa puede añadir otra gota de HCl.



Grupo de los Hidroxi - Bemzoatos

Los hidróxidos de la mayoría de los metales son de difícil disolución, son excepciones a esta regla: los metales alcalinos, amonio, arsénico y algunos metales alcalino – térreo. La magnitud del producto de solubilidad de los hidróxidos insolubles varía en un intervalo relativamente amplio, sin embargo, aquellos que poseen el mayor número de grupos hidróxidos por molécula, poseen el menor valor del producto de solubilidad. Una demostración de ello lo constituye el producto de solubilidad de la presente serie de compuestos:

| Hidróxido | Kps |
|---------------------|-----------------------|
| Th(OH) ₄ | 1.0×10^{-50} |
| Al(OH) ₃ | 1.9×10^{-33} |
| Cd(OH) ₂ | 1.2×10^{-14} |
| AgOH | 1.5×10^{-8} |

En el caso de considerar el mismo metal, observamos el menor valor de Kps se observa para el hidróxido que posee el mayor estado de oxidación:

| | |
|---------------------|-----------------------|
| Fe(OH) ₃ | 1.1×10^{-36} |
| Fe(OH) ₂ | 1.6×10^{-14} |
| Sn(OH) ₄ | 1.1×10^{-55} |
| Sn(OH) ₂ | 5.0×10^{-25} |

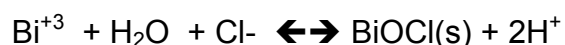
La diferencia en la magnitud de los valores de Kps entre los hidróxidos de metales de elevada valencia con respecto a los de menor valencia permite diseñar esquemas de separación, es decir precipitación selectiva con una manipulación de la concentración de protones del medio (pH).

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

En una solución de pH controlado (buffer) en un intervalo de 3-4 se logra la precipitación cuantitativa de los hidróxidos de los siguientes iones: Sn^{+4} , Sb^{+3} , Bi^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} .

Un buffer preparado empleando ácido benzoico – benzoato de sodio permite mantener el pH del medio en el intervalo deseado, la hidrólisis en caliente del benzoato de amonio permite generar los iones hidróxido necesarios para la precipitación ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{OH}^-$).

El Hierro, Aluminio y el Cromo precipitan como hidróxidos benzoatos, el Estaño precipita como hidróxido. El Bismuto y Estaño precipitan como oxiclорuros, producto de la hidrólisis según la siguiente reacción:



Debido a la baja solubilidad de los compuestos formados estos precipitan en forma coloidal, este tipo de precipitado puede ser de difícil manipulación.

Procedimiento de precipitación de cationes del grupo de hidroxibenzoatos:

Para realizar la separación de los iones del grupo de hidroxibenzoato, coloque la solución remanente de la precipitación de los cationes del grupo de los cloruro (recuerde que se debe garantizar la ausencia de los cationes Ag^+ y Hg_2^{+2} y la permanencia en solución del Pb^{+2}), la cual posee un pH ácido (luego de añadir HCl) el cual debe ser ajustado a un valor comprendido entre 3 y 4 unidades de pH. Esto debe realizarse inicialmente añadiendo NH_4OH 15 M y midiendo el pH con papel indicador. En caso de exceder el pH de la solución ajustar con HCl 3 M. Añada 2 gotas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO NH}_4$ (NH_4Bz) 0.5 M, caliente en baño de agua y añada 5 gotas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ (NaBz) 0.5 M. Deje calentar por 10 minutos, centrifugue. Separe el precipitado y guarde la solución sobrenadante para la separación de los subsecuentes grupos.

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

Lavar el precipitado con 1 mL de nitrato de amonio 1 M caliente, tres veces o más. Para evitar interferencias en la separación e identificación de cationes de este grupo los lavados deberán realizarse hasta la eliminación de los cloruros presentes. Esto se verifica añadiendo al líquido de lavado (luego de ser separado del precipitado) una gota de nitrato de plata: la aparición de un precipitado blanco de cloruro de plata indica la presencia de cloruros en la solución de lavado.

Separación de cationes del grupo de hidroxibenzoatos

Los dióxidos y sales básicas precipitadas en este grupo son en su mayoría solubles en HNO_3 6 M, a excepción de los compuestos de estaño y antimonio. Este hecho se aprovecha para lograr la separación de este grupo en dos sub-grupos: solubles en HNO_3 (Al^{+3} , Cr^{+3} , Bi^{+3} , Fe^{+3}) y los no solubles en HNO_3 (Sn^{+4} , Sb^{+3}). Para realizar esta separación, disuelva el precipitado que contiene los cationes del grupo de los hidroxibenzoatos en 10 gotas de HNO_3 6 M caliente, centrifugue separe el precipitado de la solución sobrenadante y lave éste con dos porciones de 5 gotas de HNO_3 , una los lavados con la solución sobrenadante y reserve esta para la separación e identificación de los cationes solubles en HNO_3 .

Identificación de Sn^{+4} y Sb^{+3}

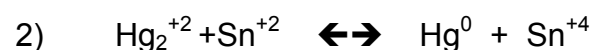
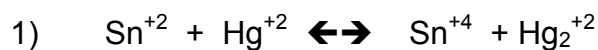
El precipitado se disuelve fácilmente en HCl 6M gracias a la formación de complejos estables con el ión Cl^- : SnCl_6^{-2} y SbCl_4^- . Las pruebas de reconocimientos de estos cationes pueden realizarse uno en presencia del otro, en las condiciones químicas adecuadas. Para ello, dividimos esta solución en dos porciones en las cuales realizaremos las pruebas de reconocimientos del Sn^{+4} y del Sb^{+3} .

Una prueba sencilla para el reconocimiento del Sn^{+4} consiste en la reducción con hierro metálico a su estado de oxidación +2, el cual es un fuerte reductor. Luego el Sn^{+2} se reconoce al añadir Hg^{+2} y provocar su reducción a Hg^0 y Hg_2^{+2} lo cual es fácilmente visible por la formación de un precipitado gris conformado por el mercurio metálico finamente dividido y Hg_2Cl_2 . Se debe evitar el uso de exceso

Alberto J. Fernández C.

Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

de Hg^{+2} ya que puede consumir el Sn^{+2} en la reducción a Hg_2^{+2} antes de formar el Hg^0 , ya que esta reacción ocurre en dos pasos consecutivos:



En el caso que se encuentre presente el Sb^{+3} en la solución, el Fe metálico lo reduce a antimonio metálico de color negro, que debe ser separado por centrifugación previo a la realización de la prueba de reconocimiento del Sn^{+4} .

El reconocimiento de Sb^{+3} se realiza mediante la precipitación del sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) al añadir Na_2S . Este sulfuro es de color naranja intenso, color característico. La precipitación del sulfuro de estaño (IV) (de color pardo) se evita formando un complejo muy estable con el ión oxalato ($\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{-2}$). Regularmente, cuando ambos cationes están presentes, el precipitado obtenido en este punto puede ser de color oscuro no definido (el color pardo del sulfuro de estaño enmascara el color naranja del sulfuro de antimonio), por lo que den realizarse un lavado del mismo con NaNO_3 y un nuevo añadido de Na_2S para redissolver el sulfuro de antimonio y su posterior reprecipitación al acidificar la solución con HCl .

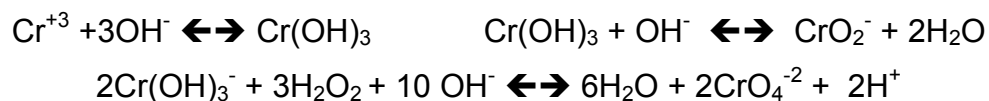
Separación e identificación de Bi^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+3} y Cr^{+3} .

Este subgrupo esta conformado por dos cationes que forma hidróxidos anfóteros: $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y los restantes: Fe^{+3} y Bi^{+3} . Esta condición se emplea para la separación, así la adición de un exceso de una base fuerte (p.e. NaOH) en exceso provocara la precipitación de los hidróxidos de hierro y bismuto y la formación y disolución en el exceso de base de los hidróxidos de cromo y aluminio, dando origen a los oxo-complejos solubles de aluminio y cromo: AlO_2^- (aluminato) y CrO_2^- (cromito). Añadiendo una pequeña cantidad de peróxido de

Alberto J. Fernández C.

Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

hidrógeno se logra oxidar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a CrO_4^- (cromato) asegurando la separación completa del cromo de la mezcla de cationes.



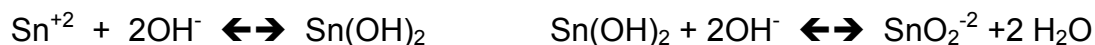
Experimentalmente se procede como se indica a continuación: La solución remanente al separar los precipitados de Estaño y Antimonio, se hace alcalina con NaOH 6 M, se le agregan dos gotas de H_2O_2 al 3 % se coloca en baño de agua caliente por unos 5 minutos. Centrifugue y separe la solución del precipitado, lave el precipitado con agua y descarte los lavados. En este punto el precipitado contiene los hidróxidos de Bi y de Fe, mientras que la solución posee el Al y el Cr en la forma de oxo-complejos. Estos cationes pueden identificarse sin separación adicional.

Identificación de Fe y Bi.

El precipitado de hidróxido de hierro y bismuto (III) se disuelve en HNO_3 6 M y la solución resultante se divide en dos porciones.

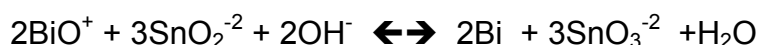
Reconocimiento de Bi^{+3}

El reconocimiento del Bi^{+3} en solución se realiza mediante una reacción redox, en donde reduce el Bi^{+3} a su estado elemental, el Bismuto metálico obtenido consiste en un sólido negro finamente dividido fácilmente distinguible a simple vista. El reductor empleado es el estannito de sodio (Na_2SnO_2) el cual es un poderoso agente reductor. Este reductor se obtiene al combinar una solución de una sal de estaño (II) con un exceso de hidróxido de sodio según la siguiente reacción:



Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

Al añadir NaOH a la solución de Bi^{+3} se forma de nuevo el hidróxido que se reduce el ión bismutilo en el hidróxido de bismuto ($\text{BiO}(\text{OH})$) a Bi metálico por acción del ión estannito:



La formación de un precipitado negro confirma la presencia de bismuto

Reconocimiento de Fe^{+3} .

La prueba de reconocimiento de hierro (III) se realiza de una forma muy sencilla y sensible por la formación de un precipitado azul intenso de Ferrocianuro férrico al añadir una gota de ferrocianuro de potasio a la solución.



Esta prueba es de extremada sensibilidad, por lo que los reactivos y recipientes empleados en su realización deben estar libres de trazas de hierro.

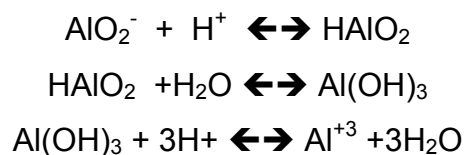
Reconocimiento de Cr^{+3} y Al^{+3}

La solución que posee los oxo-complejos de cromo y aluminio se divide en dos porciones.

Reconocimiento de Al^{+3} .

Las pruebas de reconocimiento del Al^{+3} no son muy específicas, de hecho si este catión no está aislado del resto, es posible que se observen interferencias importantes que llevan a un reconocimiento erróneo de este elemento. De aquí la gran importancia de las etapas de separación previas para llegar a este punto de la marcha.

Cuando se acidifica la solución que contiene el meta-aluminato (AlO_2^-) el hidróxido de aluminio se forma y se redisuelve:



Posteriormente la solución ácida que posee Al^{+3} se neutraliza con una base débil como el NH_4OH . La cual neutraliza inicialmente los protones y luego el exceso de base produce la precipitación del hidróxido de aluminio (III). Note que si esta neutralización se hace con una base fuerte el hidróxido formado, por su carácter anfótero, se disolvería en el exceso de base no observándose la formación del precipitado. La concentración de OH^- aportada por el hidróxido de amonio no es lo suficientemente elevada para producir su disolución. En la presencia de rojo de alizarina el hidróxido de aluminio produce un precipitado rojo por la formación de un complejo interno entre el aluminio y la alizarina, impartiendo a la solución una coloración y la aparición de un precipitado ambos de color rojo. Esto puede observarse en presencia del cromo. En ausencia del aluminio y en presencia de iones cromo (III), se observará una coloración púrpura en la solución. En presencia de iones cromato, se observará una coloración roja en la solución pero no se forma precipitado. Se recomienda la realización de patrones y blancos, con y sin la presencia de iones Cr^{+3} y/o CrO_4^{-2} , a fin de visualizar el aspecto de las pruebas.

Reconocimiento de Cr^{+3} .

En este punto el cromo presente en la muestra se encuentra bajo la forma de ión cromato, el cual le imparte un color amarillo característico a la solución y que puede ser reconocido por la formación del ácido peroxyocrómico (HCrO_5) de color azul intenso extraíble en acetato de etilo. La solución a analizar se le añade acetato de etilo debe ser acidificada lentamente con una mezcla peróxido de hidrógeno 3% y ácido clorhídrico (1 a 1), se debe evitar un exceso de ácido y realizarlo lentamente midiendo el pH luego de cada adición. El ácido peroxyocrómico se destruye fácilmente, por el exceso de ácido y el calentamiento

Alberto J. Fernández C.

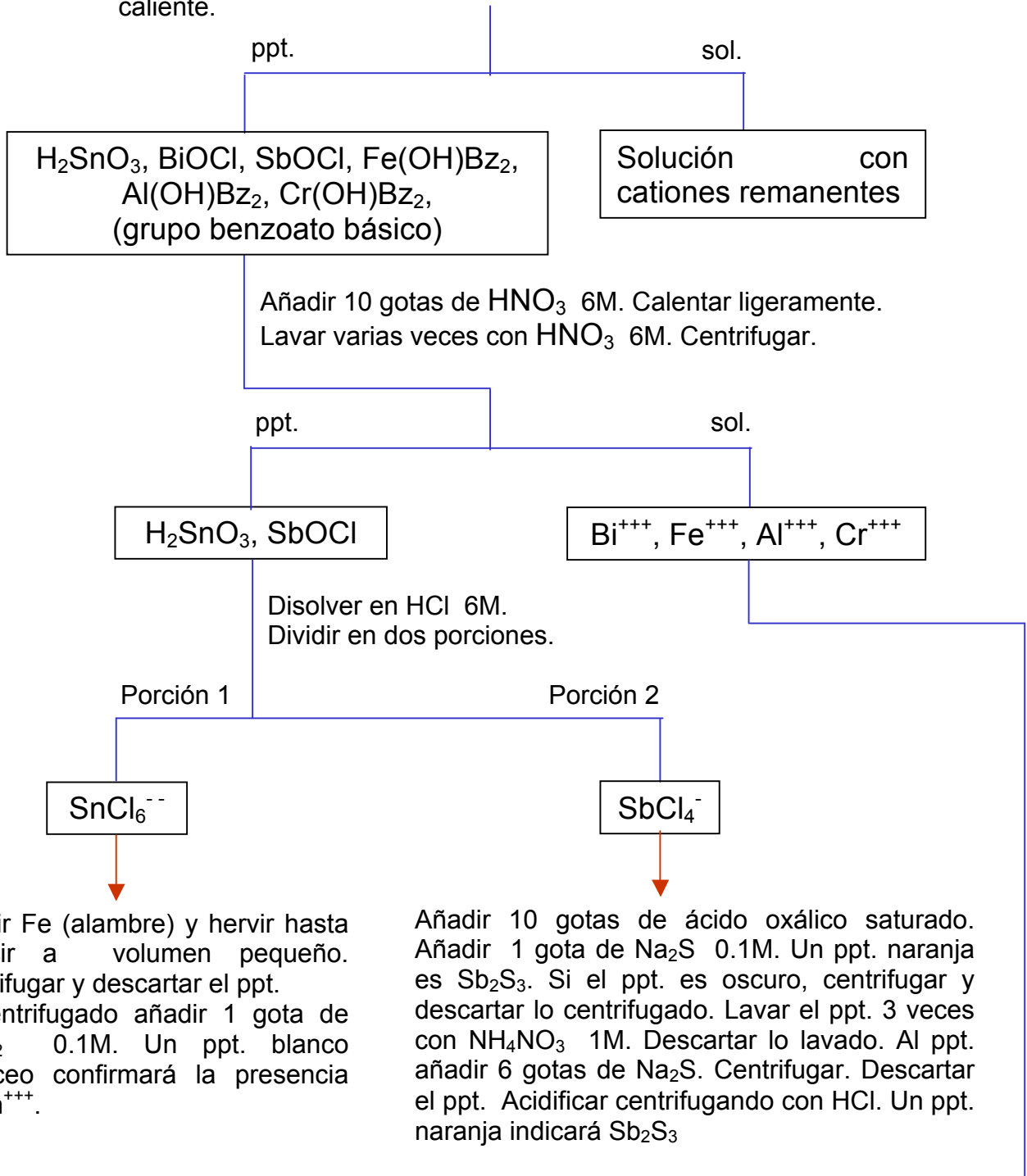
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

de la solución por ello enfriar el tubo de prueba en baño de hielo es aconsejable. Éste ácido se extrae en la capa orgánica tiñéndola de un color azul intenso, característico.

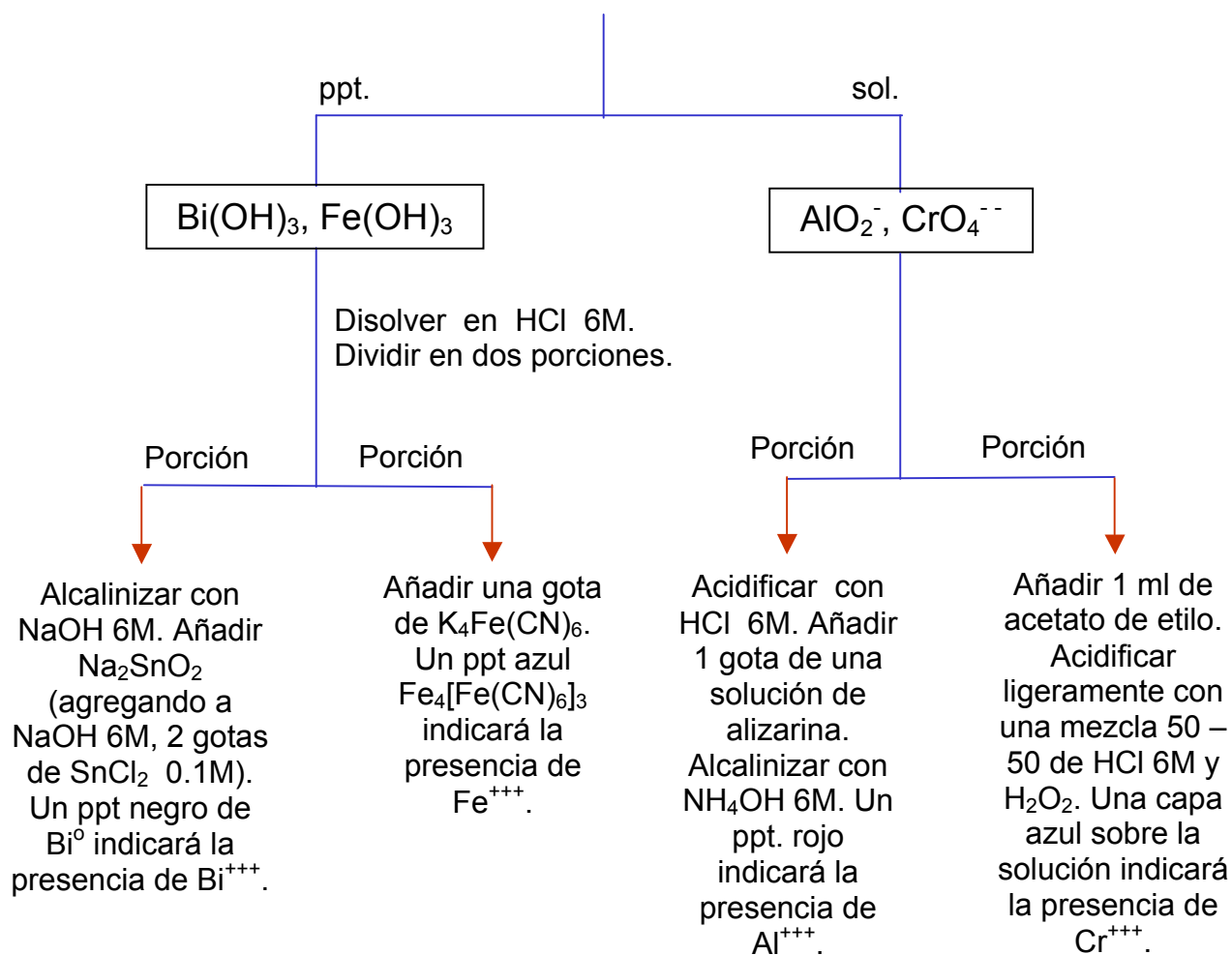
A continuación se presenta un esquema de la separación e identificación de los cationes del grupo de los hidroxibenzoatos, a partir de la solución remanente de la precipitación del grupo de los cloruros.

**GRUPO
BENZOATO
BÁSICO**

A 2 ml de la solución remanente la precipitación de los cloruros, añadir NH_4OH 6M hasta llegar a pH 3-4, usando el procedimiento descrito en el texto. Añadir 2 gotas de NH_4Bz 0.5M y calentar. Añadir 5 gotas de NaBz 0.5M y calentar por 10 min. en un beaker con agua al punto de ebullición. Centrifugar y lavar el precipitado 3 veces con NH_4NO_3 1M caliente.



Alcalinizar con NaOH 6M. Añadir 4 gotas de H₂O₂ y hervir por 1 minuto. Centrifugar.



Grupo de los fluoruros

Los cinco cationes que constituyen este grupo forman precipitado en presencia de un exceso de fluoruro en medio débilmente ácido, hecho que no formen complejos (o es poco favorable) con el F^- garantiza una separación cuantitativa con un exceso del reactivo precipitante (NaF). Desafortunadamente la precipitación es lenta y el precipitado es fino, en algunos casos la precipitación debe inducirse disminuyendo la temperatura y raspando las paredes del recipiente con una varilla de vidrio.

El ión fluoruro es una base relativamente fuerte, lo que ocasiona la formación de HF en soluciones ácidas, disminuyendo así la concentración de F^- libre, evitando la precipitación cuantitativa de los cationes de este grupo. Es por ello que la precipitación de los cationes de este grupo debe realizarse en un medio débilmente alcalino a neutro.

Las sales de Ca , Ba , Sr y Pb posee características adecuadas para impartir una coloración característica en una llama aire propano, particularmente los cloruros de estos elementos:

| Elemento | Color en la llama |
|----------|---------------------------------------|
| Ca | Rojo |
| Ba | Verde, intermitente de poca duración. |
| Sr | Carmesí, intermitente |
| Pb | Blanca |

En algunos caso son observables por muy poco tiempo y la llama del sodio (amarilla) dificulta la observación. En general las pruebas a la llama se emplean como confirmación de su presencia luego de la realización de pruebas vía húmeda.

Separación del grupo de los fluoruros.

A la solución remanente de la precipitación del grupo de los hidróxido – benzoatos, la cual deberá poseer un valor de pH entre 3 y 4 por la presencia del buffer de benzoato (verificar) se le añaden 10 gotas de fluoruro de sodio saturado y se deja reposar 10 minutos, enfriar en baño de agua-hielo, inducir la precipitación con una varilla de vidrio. Centrifugar, separar el precipitado el cual contiene algunos de los siguientes fluoruros: PbF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Guardar la solución para la separación de los siguientes grupos.

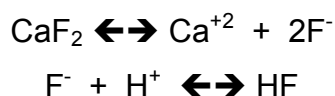
Separación e identificación del Pb^{+2} .

El plomo forma hidróxidos fácilmente solubles en bases fuertes (anfoterismo) dando origen al ión plumbito (PbO_2^{-2}). Esto se logra fácilmente tratando el precipitado que contiene los cationes del grupo con una mezcla de $\text{KOH-K}_2\text{CO}_3$, la cual es una base que produce la disolución del fluoruro de plomo formando el plumbito que se mantiene en solución, lográndose así la separación de este catión, manteniéndose el resto como fluoruros insolubles. La extracción con la mezcla alcalina debe realizarse dos o tres veces con pequeñas porciones de la misma (5 gotas aproximadamente). Centrifugue luego de cada extracción, separe la solución y combine los centrifugados. Reserve el precipitado para la separación e identificación de los restantes cationes del grupo.

El reconocimiento del Pb^{+2} se logra fácilmente por la formación de un precipitado característico de Yoduro de Plomo. La solución básica que posee el PbO_2^{-2} se acidifica con ácido acético, a fin de formar el Pb^{+2} libre, se le añade una gota de KI 0.1 M y se deja reposar, la formación de un precipitado amarillo finamente dividido de PbI_2 , indica la presencia de plomo. Este precipitado puede someterse a calentamiento el cual provocará su disolución, al dejar reposar y enfriar lentamente podremos observar la formación de un precipitado cristalino con aspecto de oro finamente dividido, característico.

Separación e Identificación de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} y Mg^{+2} .

El precipitado remanente de la separación del plomo contiene los fluoruros de magnesio, bario, estroncio y calcio. Para disolverlo debe emplearse una elevada concentración de ácido, para garantizar la protonación del ión fluoruro:



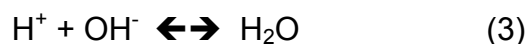
Para lograr esto se emplea HCl 12 M. Debido a la baja solubilidad de los fluoruros de estos elementos, deberá eliminarse del medio la mayor cantidad de este ión para evitar la precipitación de los mismos durante los pasos subsiguientes que requiera una disminución de la concentración de protones. Para eliminar el ión fluoruro se emplea el ácido bórico, ya que el boro forma complejos muy estable con el F^- (BF_4^-), disminuyendo la concentración libre de F^- aún a valores bajos de la concentración de protones del medio, evitándose así la reprecipitación de los fluoruros de calcio, estroncio, bario y magnesio.

Para el ión magnesio se aprovecha la diferencia en solubilidad que presenta su carbonato:

| Compuesto | Kps |
|-----------------|---------------------|
| BaCO_3 | $8.1 \cdot 10^{-9}$ |
| SrCO_3 | $1.6 \cdot 10^{-9}$ |
| CaCO_3 | $8.7 \cdot 10^{-9}$ |
| MgCO_3 | $4.0 \cdot 10^{-5}$ |

La concentración de CO_3^{2-} libre en el medio puede controlarse adecuadamente variando el pH del medio, de esta forma podremos mantener un valor de la misma que garantice la precipitación de los carbonatos de bario, estroncio y calcio, y mantenga en solución el ión magnesio, esto es: que no se alcance el valor de Kps para el carbonato de magnesio. Para ello se controla la concentración de NH_4^+ en

el medio, el cual debido a su hidrólisis (reacción 2) genera H^+ que consumen los OH^- del medio (reacción 3) provocando el desplazamiento de la reacción 1 hacia la izquierda disminuyéndose así la concentración de $CO_3^{=}$ libre.



El precipitado producido en este paso, es inicialmente de aspecto gelatinoso y voluminoso, un calentamiento suave provoca su re-cristalización obteniéndose un precipitado cristalino y compacto de fácil separación por centrifugación. Sin embargo el calentamiento debe ser suave y no prolongado, ya que de lo contrario se destruye el ión amonio por la liberación de amoníaco. Esto provocaría la precipitación del carbonato de magnesio.

El precipitado obtenido en este punto, el cual contiene los carbonatos de Ba, Sr y Ca se separa de la solución que contiene el ión magnesio.

Identificación del Mg^{+2} .

Para la identificación de este ión se hace uso de la propiedad que posee el $Mg(OH)_2$ de adsorber ciertos compuestos orgánicos y formar precipitados de colores característicos. Particularmente se emplea para este fin se emplea el 8-quinolinol(oxina) y el p-nitrobencenoazoresorsinol (magnesón). Ambos forman con el hidróxido de magnesio un precipitado de azul intenso.

La presencia de NH_4^+ interfiere en la formación del precipitado con el p-nitrobencenoazoresorsinol, lo que obliga a su eliminación completa del medio de reacción. Esto se logra fácilmente añadiendo un exceso de NaOH y calentando para liberar el amoníaco formado.

Experimentalmente se procede de la siguiente forma: La solución que contiene el ión magnesio se transfiere a una cápsula de porcelana, se le añaden 10 gotas de NaOH 6 M y se calienta a sequedad para remover el NH₃. Este procedimiento debe repetirse hasta que no se libere mas amoniaco. Deje enfriar el residuo, disuelva en 1 ml de agua y añada HCl 6M hasta pH ácido. Añada una gota de p-nitrobencenoazoresorsinol. Haga alcalino con NaOH 6 M y añada 5 gotas en exceso. Centrifugue la presencia de un precipitado azul gelatinoso confirma la presencia de Magnesio.

Identificación del B⁺².

La separación de los restantes cationes del grupo se realiza a través el procedimiento de precipitación selectiva, empleando dicromato como agente precipitante. La formación del HCrO₄⁻, ácido débil formado por la protonación del agente precipitante, permite controlar la concentración libre de CrO₄⁻.

| Compuesto | Kps |
|--------------------|-----------------------|
| CaCrO ₄ | 2.3 10 ⁻² |
| SrCrO ₄ | 3.6 10 ⁻⁵ |
| BaCrO ₄ | 2.0 10 ⁻¹⁰ |

Los valores de los producto de solubilidad indican que la separación puede llevarse a cabo de forma cuantitativa, requiriéndose la menor concentración de cromato para precipitar el Ba.

El precipitado que contiene los carbonatos de bario, estroncio y calcio se disuelve fácilmente en ácido debido a la rápida descomposición del ión carbonato con el ácido para formar dióxido de carbono y agua. Sin embargo, no debe emplearse ácidos fuerte ni exceso del mismo, ya que el agente precipitante sufre una reacción de dimerización en medio ácido:



Eliminando así la posibilidad de controlar, mediante el ajuste del pH del medio la concentración del ión precipitante. Por ello se emplea ácido acético 6 M. Para mantener el pH constante durante la precipitación del cromato de bario se emplea un buffer ácido acético- acetato de amonio. En estas condiciones se procede a añadir el K_2CrO_4 y ocurre la precipitación cuantitativa del cromato de bario, mientras se mantienen en solución el estroncio y el bario.

El reconocimiento de bario se realiza empleando la prueba de la llama y observando la formación de un precipitado blanco ($BaSO_4$) al añadir sulfato de amonio. El sulfato de bario es considerado una sal bastante insoluble, insoluble en bases y ácidos fuertes.

Reconocimiento de Sr^{+2}

La solución que contiene el Sr^{+2} y el Ca^{+2} es alcalinizada con hidróxido de amonio 6 M e incrementada la concentración de cromato en el medio para favorecer la precipitación de cromato de estroncio, adicionalmente se disminuye la solubilidad de este compuesto al añadir alcohol etílico al medio para asegurar su precipitación total. El calcio se mantiene disuelto aún en estas condiciones debido al elevado valor del K_{ps} de su respectivo cromato.

El reconocimiento del estroncio se realiza por la coloración que imparte a la llama una solución en ácido clorhídrico del precipitado de $SrCrO_4$.

Reconocimiento de Ca^{+2}

La solución remanente de la precipitación del estroncio, la cual contiene el calcio es sometida a diferentes tratamientos para finalmente separar el calcio como oxalato de calcio. Esto es necesario ya que esta solución puede estar contaminada de pequeñas cantidades de Mg, Ba y Sr que pueden interferir en la realización de las pruebas de reconocimiento de este catión. El objetivo es lograr condiciones tales que se separe cuantitativamente el oxalato de calcio, el cual es un precipitado de color blanco. Este oxalato es el más insoluble de los oxalatos de los metales alcalino-térreo. Nuevamente, el hecho que el anión precipitante (en

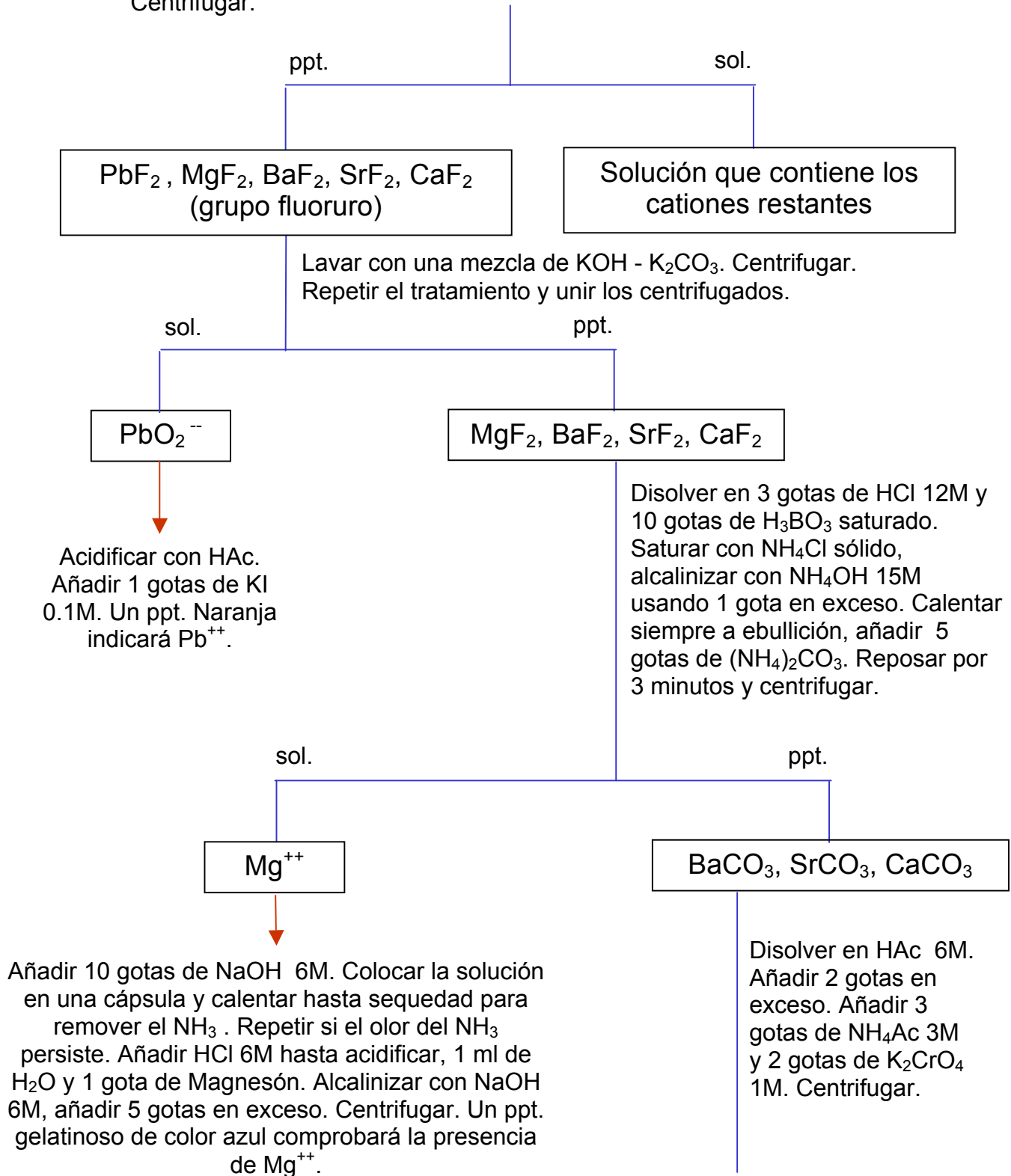
Alberto J. Fernández C.

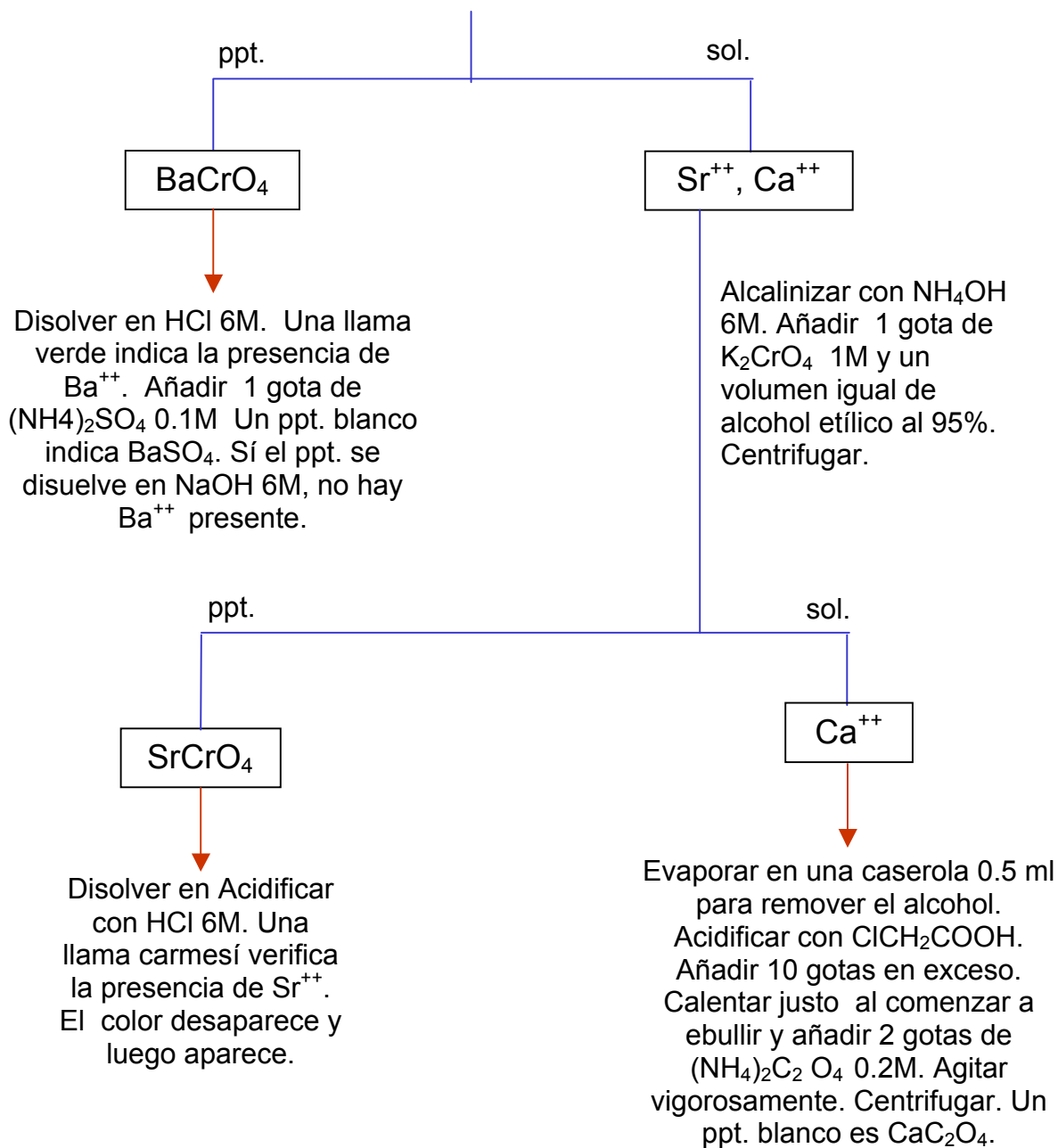
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

este caso oxalato) forma un ácido débil permite regular la concentración de oxalato libre ajustando el pH del medio. Esto último se logra empleando ácido tricloro acético.

A continuación se presenta un esquema de la separación e identificación de los cationes del grupo de los fluoruros.

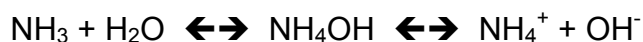
A 2 ml de la solución desconocida remanente de la precipitación de los hidroxibenzoatos, verificar que el pH se mantiene entre 3-4, añadir 10 gotas de NaF 1M. Mezclar con agitación ocasional por 10 minutos. Centrifugar.





Grupo No Anfóteros

Este grupo está conformado por cationes que forman hidróxidos que no se disuelven en exceso de base. Está conformado por cationes de carga +2 de metales de transición: Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} y Hg^{+2} . Ya que cuatro de estos cationes forman amino- complejos muy estables, es necesario que la solución se encuentre libre de amoníaco para garantizar la precipitación completa de los respectivos hidróxidos. Sin embargo, algunos de ellos (específicamente el Cu) presentan débiles propiedades anfotéricas lo que obliga a evitar un gran exceso de base. Es por ello que deberá primero eliminarse por ebullición, en medio alcalino, todo el amonio presente. Para asegura que ha sido eliminado usted deberá verificar su presencia en los gases expedidos por la muestra empleando papel indicador. La presencia de amoníaco en este punto debe ser evitada también, por la tendencia a consumir iones OH^- según el siguiente equilibrio:



Lo cual puede ocasionar una disminución significativa de la concentración del agente precipitante (iones oxidrilos) produciéndose la no precipitación, o precipitación incompleta de los hidróxidos de Mn (II) y Fe(II). El uso de base fuerte como agente precipitante produce los siguientes óxidos: $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HgO . Algunos de estos óxidos presentan colores característicos que pueden ayudar a su identificación temprana.

Separación del grupo No Anfótero

Para realizar la separación se hace alcalina con NaOH 6 M la solución remanente de la precipitación y separación de los cationes del grupo de los fluoruros. Se somete a ebullición por varios minutos, reemplazando el volumen de solvente evaporado con agua destilada. El calentamiento debe realizarse hasta garantizar la eliminación del amoníaco del medio. Trásvase a un tubo de centrifuga limpio y

Alberto J. Fernández C.

Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

añada 1 mL de NaOH 6 M. Agite. Centrifugue, lave el precipitado con 1 mL de agua y combine los centrifugados. Reserve la solución para las pruebas de reconocimiento de los cationes anfotéricos. El precipitado contiene los óxidos de los cationes no-anfotéricos.

Cuatro de estos cationes (Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2}) forma complejos amoniacales extremadamente estables, propiedad que se emplea para lograr la separación en dos subgrupos. Para lograr esto, disolvemos el precipitado obtenido en HCl 6M, empleando para ello la mínima cantidad que garantice la obtención de una solución cristalina. Añada un exceso de NH_4OH 15 M, agite y centrifugue para separar el precipitado. Lave el precipitado con porciones de NH_4OH 3 M. Centrifugue y separe la solución en cada lavado. Combine las soluciones separadas, reserve para el análisis de Co^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} .

Separación y Reconocimiento de Mn^{+2} , Fe^{+2} y Hg^{+2} .

Estos cationes pueden reconocerse sin separación previa, para ello disolvemos el precipitado obtenido en el paso anterior en HNO_3 6 M y 5 gotas de H_2O_2 . La solución obtenida se divide en tres porciones iguales para proceder a reconocer cada uno de los cationes.

Reconocimiento de Mn^{+2}

El Manganeso se reconoce fácilmente si se oxida al su estado +7 para formar el ión permanganato (MnO_4^-) de color morado intenso. Esta oxidación se lleva a cabo con bismutato de sodio, el cual es un poderoso agente oxidante en medio ácido:



El ión cloruro interfiere en esta reacción de reconocimiento ya que consume el permanganato producido mediante una reacción redox:



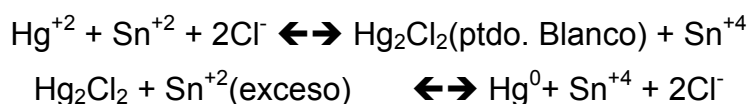
El efecto observado es la aparición y la desaparición del color característico del permanganato.

Reconocimiento de Fe^{+2}

Considerando el uso de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno para disolver los hidróxidos de este sub-grupo de cationes, el Fe^{+2} se encuentra en su mayoría en estado de oxidación +3. Sin embargo esto lo garantizamos añadiendo de nuevo unas gotas de peróxido de hidrógeno 3 % a la porción de la solución destinada al reconocimiento de Fe^{+2} . La prueba de reconocimiento de Fe^{+3} se realiza de igual forma como se discutió anteriormente en el grupo hidroxibenzoatos.

Reconocimiento de Hg^{+2}

Para el reconocimiento de Hg^{+2} es necesario la destrucción completa del ácido nítrico (oxidante fuerte), para ello se hierve a casi sequedad la porción de la solución en donde se realizará la prueba. Luego de enfriar el residuo se diluye con unas 10 gotas de agua. Se añade unas gotas de cloruro de estaño (II) recién preparado el cual es un reductor fuerte que produce la reducción del ión mercúrico a mercurioso y finalmente lo lleva a estado metálico. Tomando en cuenta que el medio es rico en iones Cl^- la presencia de ión mercurioso deberá dar a lugar a la formación de cloruro mercurioso de color blanco. El mercurio metálico producido es finamente dividido y es de color negro. Por lo que la prueba será positiva si observamos la formación de un precipitado blanco que se torna gris.



Separación y Reconocimiento de Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Cd^{+2} .

La solución obtenida al tratar el precipitado de los hidróxidos no anfóteros con hidróxido de amonio posee los cationes Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} y Cd^{+2} bajo la forma de

Alberto J. Fernández C.

Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

complejos amoniacales. Algunos de estos complejos presentan absorción en el visible observándose coloraciones características:

| | |
|-----------------------------------|--------|
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ | azul |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ | rosado |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ | verde |

propiedad que puede ser de utilidad para su reconocimiento temprano.

Separación y reconocimiento de Cu^{+2} .

El cobre es separado mediante la reducción a su estado de oxidación +1 (iones cuproso) empleando sulfito de sodio en medio ácido y en caliente. El Cu^+ en solución no presenta coloración, así que el progreso de la reacción se sigue por la desaparición del color azul del complejo de cobre (II) presente. Esta reducción deberá ser completa por lo que se deberá añadir tres porciones de sulfito de sodio o hasta la desaparición de la coloración azul. En caso de ausencia de color azul, es decir no existe cobre en la solución, este paso es omitido y se sigue con la separación de ión Co (II).

El ión Cu^+ se separa de la solución mediante la precipitación del tiocianato de cobre (I) al añadir un exceso de solución de tiocianato de amonio 1 M. Produciéndose un precipitado blanco de $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ finamente dividido. Por su parte el Co^{+2} , Cd^{+2} y Ni^{+2} forman complejos solubles con el ión tiocianato, quedando en solución. Este precipitado se separa por centrifugación y se lava. La solución se utiliza para el reconocimiento de los restantes cationes del grupo.

El precipitado de $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ se disuelve en una mezcla 3:1 de HCl (12 M) y HNO_3 (15 M), mezcla conocida como agua regia de fuerte carácter oxidante. Esto provoca la disolución del precipitado y la oxidación del Cu^{+1} a Cu^{+2} . Luego la solución se hace alcalina con hidróxido de sodio concentrado, lo que provocará la formación del complejo amoniacal de cobre (II) de color azul intenso.

Separación y reconocimiento de Co^{+2} .

La solución remanente de la separación del cobre que posee los iones Co, Cd y Ni bajo la forma de complejos solubles, se somete a una prueba de reconocimiento de cobalto. Para ello se toma una gota de solución y se coloca en una placa de pruebas a la gota de color blanco, se añaden 5 gotas de acetona. Si el cobalto está presente observaremos la formación de una solución de color azul. Esta coloración se produce por la deshidratación parcial del $[\text{Co}(\text{SCN})_6]^{1-4}$. En el caso que esta prueba resultase negativa, todo el tratamiento para la separación del cobalto es omitido y se procede con la separación del Ni.

La separación y verificación de la presencia del Co^{+2} , se realiza mediante a formación del cobaltinitrito de potasio ($\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$) el cual a pesar de ser una sal de potasio, posee baja solubilidad y permite separar el ión Cobalto (II). Esta sal es de color verde oliva soluble en HCl.

En caso de estar presente el Co^{+2} , transferir la solución a un beaker y evaporar a sequedad. Dejar enfriar el residuo y disolver en 10 gotas de solución de cloruro de potasio saturada, luego acidifique con ácido acético 6 M, añadiendo dos gotas en exceso. Añada 5 gotas de KNO_2 6 M. Deje reposar 10 minutos. Separe el precipitado por centrifugación o filtración. Disuelva el precipitado en HCl 6 M y verifique la presencia de Co^{+2} , añadiendo unas 5 gotas de acetona. La aparición de un color azul indica Co^{+2} .

Separación y reconocimiento de Ni^{+2} .

Para la separación e identificación del Ni^{+2} se realiza mediante la formación de un complejo tipo quelato poco soluble con la dimetilglioxima de color rosado intenso en soluciones débilmente alcalinas. La dimetilglioxima, forma complejos con otros cationes de este grupo, p.e. Co por lo que es imprescindible que sean separados completamente antes de realizar esta prueba. La solución remanente de la precipitación del cobalto se hace alcalina con hidróxido de amonio 6 M y se le añade 1 ml de solución alcohólica de dimetilglioxima. La formación de un

Alberto J. Fernández C.
Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

precipitado rosado indica la presencia de Ni^{+2} . Separe el precipitado de la solución.

Reconocimiento de Cd^{+2} .

La solución remanente de la precipitación del Ni^{+2} posee el cadmio en forma de complejo amoniacal. En este punto y en ausencia de los restantes iones de este grupo el reconocimiento del Cd se realiza sencillamente añadiendo a esta solución unas gotas de sulfuro de sodio, la formación de un precipitado de color amarillo de CdS confirma la presencia de Cd^{+2} . Considerando que los sulfuros de muchos metales son insolubles en estas condiciones y que la mayoría son de color pardo a negro, esta prueba puede sufrir serias interferencias si el Cd^{+2} no está completamente aislado. Es por ello que pruebas en donde el precipitado de color diferente al esperado debn ser tomadas con precaución y el interferente deberá ser identificado y separado para verificar la presencia del Cd^{+2} .

A continuación se presenta un esquema de la separación de los cationes del grupo no anfótero.

**GRUPO
NO-**

ez C.
o Marcha Analítica de Cationes

A 2 ml de la solución remanente de la precipitación de los fluoruros, añadir 1 ml de NaOH 6M y calentar a ebullición. Agitar vigorosamente. Lavar el ppt. con 1 ml de agua. Centrifugar. combinar los centrifugados.

ppt.

sol.

$Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Hg(OH)_2$,
 $Cu(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cd(OH)_2$,
(grupo hidróxido)

Cationes
remanentes

Disolver en HCl 6M; añadir en exceso
 NH_4OH 15M. Agitar. Lavar el ppt. con
 NH_4OH 3M. Centrifugar. Unir el centrifugado
y los lavados.

ppt.

sol.

$Mn(OH)_2$, $HgNH_2Cl_2$, $Fe(OH)_2$

$Cu(NH_3)_4^{++}$, $Co(NH_3)_6^{++}$,
 $Ni(NH_3)_6^{++}$, $Cd(NH_3)_4^{++}$

Añadir 5 gotas de H_2O_2 .
Disolver en HNO_3 6M.
Dividir en tres porciones.

Porción

Porción

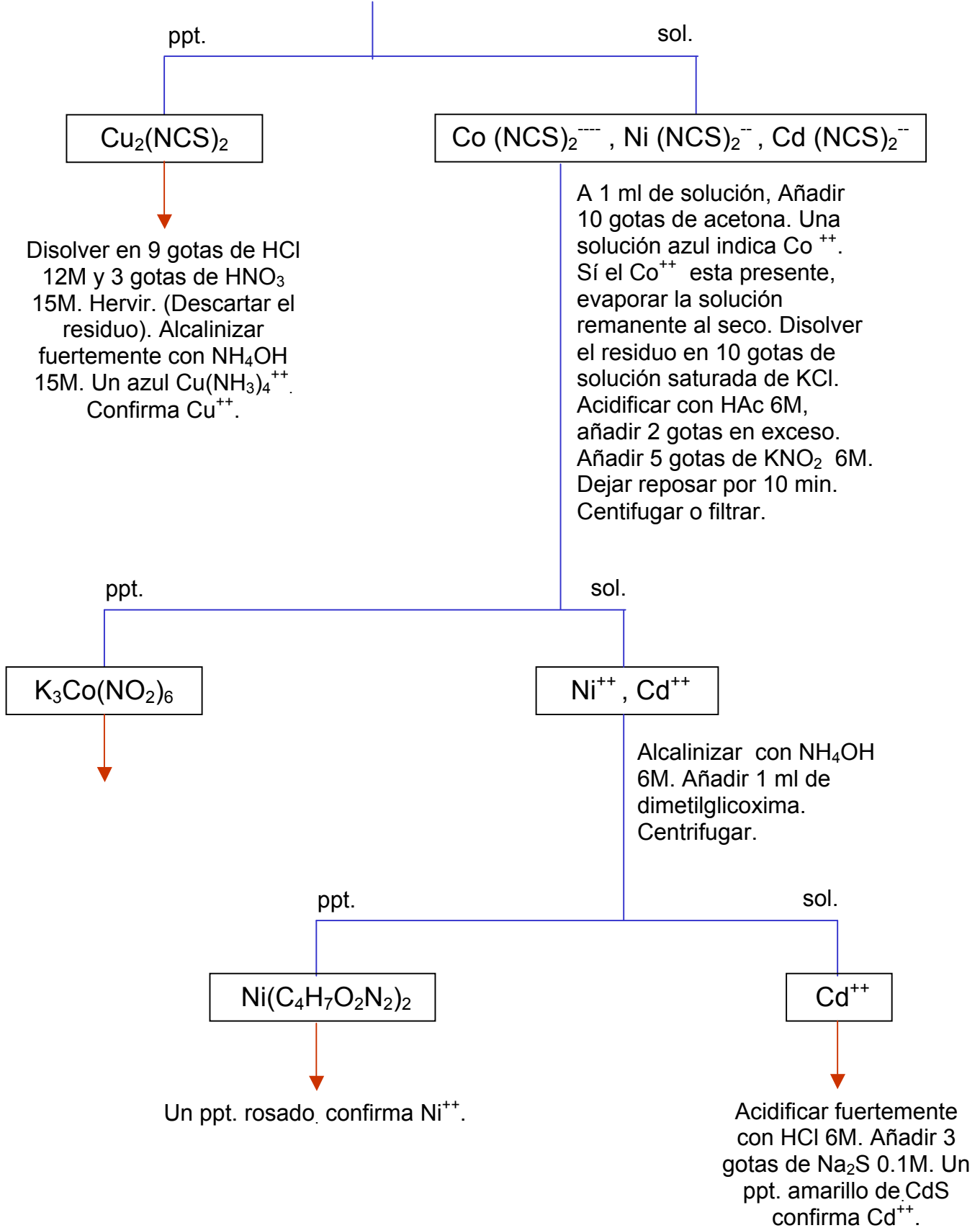
Porción

Hervir. Añadir una pizca
de $NaBiO_3$ sólido.
Hervir y centrifugar.
Una solución violeta
indica MnO_4^- .

Hervir hasta que evaporar
parte del solvente. Añadir
10 gotas de agua y 5
gotas de $SnCl_2$ 0.1M. Un
ppt. blanco grisáceo
confirma Hg^{++} .

Añadir 1 gota de H_2O_2
al 3% y 1 gota de
 $K_4Fe(CN)_6$. Un ppt. Azul
oscuro indica Fe^{+++} .

Añadir HCl 12M hasta que la solución se
encuentre fuertemente ácida. Calentar a
ebullición. Añadir una pizca de Na_2SO_3 y
hervir. Repetir la adición hasta que el azul
desaparezca. Añadir 1 ml de NH_4NCS 1M a la
solución caliente. Centrifugar.



Grupo Anfotérico

Este grupo esta conformado por tres cationes que forma hidróxidos anfóteros: As^{+3} , Sn^{+2} y Zn^{+2} .

Separación del grupo anfótero

El estaño (II) se hidroliza en medio neutros a débilmente básicos con hidróxido de amonio para producir SnOHCl ó Sn(OH)_2 , ambos sólidos de color blanco. Mientras que el arsénico y el cinc permanecen en solución como AsO_2^- y $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{+2}$, respectivamente. Este hecho se utiliza para aislar el Sn^{+2} de los restantes cationes que conforman este grupo. Para lograr esto, se procede experimentalmente se la siguiente forma: La solución remanente de la precipitación de los cationes no anfotéricos, se acidifica con HCl 12 M, esto con el objeto de regenerar los cationes en sus formas iónicas sencillas (es decir destruir los posibles complejos formados con reactivos previamente añadidos): As^{+3} , Sn^{+2} y Zn^{+2} . Luego se añade NH_4OH 15 M para la formación del complejo cinc-amoniaco y las formación de los oxocomplejos de arsénico solubles. Esta base débil no provee suficiente OH en el medio para disolver el hidróxido de estaño (II) formado, evitando su disolución. Así el estaño (II) es separado. El precipitado se separa por centrifugación y se lava con dos porciones de hidróxido de amonio 3 M.

Reconocimiento del Sn^{+2} .

El precipitado de hidróxido de estaño (II) se disuelve en HCl:



El estado de oxidación del estaño (II) puede ser alterado durante el transcurso de la marcha analítica por algunos de los reactivos empleados y el oxígeno del aire, es por eso que en este punto parte del estaño se encuentre en estado de

Alberto J. Fernández C.

Análisis Cualitativo Marcha Analítica de Cationes

oxidación (II). Para el reconocimiento del Sn^{+2} se emplea la misma prueba descrita para el Sn^{+4} en el grupo de hidroxibenzoatos.

Reconocimiento de As^{+3} y Zn^{+2}

Las pruebas de estos dos cationes pueden realizarse sin separación. Para ello se divide la solución en dos porciones iguales y se procede a realizar las pruebas de reconocimiento.

Arsénico

El estado de oxidación del arsénico (+3) puede ser alterado por los reactivos añadidos en las numerosas etapas de separación a la cual ha sido sometida la muestra para llegar a este punto de la marcha. En este punto el arsénico se encuentra en los estados de oxidación +3 y +5. La prueba empleada produce resultados para ambos estados de oxidación. Se coloca la solución a analizar en un tubo de ensayo limpio, se añaden 10 gotas de NaOH y una pequeña porción de aluminio en metálico en polvo, coloque un tapón de algodón (no muy apretado) en la salida del tubo y por la parte externa del mismo coloque un papel de filtro humedecido con nitrato de plata 0.1 M. Evite tocar la parte húmeda del papel, la cual deberá ser ubicada en la boca del tubo. Caliente en baño de agua, evitando que la solución hierva violentamente y se ponga en contacto con el algodón y/o el papel de filtro. El aluminio metálico reacciona con el NaOH generando hidrógeno gaseoso, este hidrógeno reduce los compuestos de arsénico presente formándose arsina (AsH_3) el cual es volátil y al entrar en contacto con Ag^+ produce su reducción a Ag^0 . Esta reducción es visible pues la plata metálica es de color gris observándose la coloración en la porción húmeda del papel de filtro. Con esta prueba habrá que tener precauciones adicionales: (1) la arsina es un compuesto sumamente venenoso, así que deberá evitarse su inhalación y (2) la ebullición violenta de la muestra produce que el hidróxido de sodio entre en contacto con el papel de filtro produciéndose la formación de hidróxido de plata de color pardo, el cual puede confundirse con el color gris de la plata metálica, llegando a conclusiones erróneas.

Cinc

La solución para reconocimiento del Zn^{+2} se acidifica con HCl 6 M para destruir el complejo de cinc-amoniaco y formar la especie iónica sencilla Zn^{+2} . Luego la solución se hace de nuevo débilmente alcalina con hidróxido de amonio 6 M y se añaden 2 gotas en exceso. Se añaden 2 gotas de sulfuro de sodio 0.1 M. En ausencia de otros cationes, deberá formarse un precipitado blanco de sulfuro de cinc (ZnS) de color blanco. En estas condiciones el arsénico forma complejos solubles con el S^{-2} evitándose así su precipitación. En el caso que la muestra original posea Cu^{+2} , es posible que en este punto se encuentre como contaminante producto de una inadecuada separación en su correspondiente grupo. Observándose un precipitado pardo. En este caso la prueba de reconocimiento deberá realizarse de la siguiente forma: Coloque una gota de la solución a analizar acidificada con HCl 6 M. en una placa de pruebas a la gota de color blanco, toque la solución un varilla de vidrio mojada en solución de Cu^{+2} (nitrato de cobre por ejemplo). Añada una gota de $(NH_4)_2Hg(NCS)_4$. La formación de un precipitado de color uva comprueba la presencia de Zn^{+2} .

A continuación se presenta un esquema del procedimiento de separación e identificación de los cationes del grupo anfótero.

**GRUPO
ANFOTERICO**

A la solución remanente de la precipitación de los cationes no anfotéricos alcalinizar con NH_4OH 15M usando un exceso. Centrifugar y lavar el ppt. con 10 gotas de NH_4OH 3M. Combine lo centrifugado y lavado.

