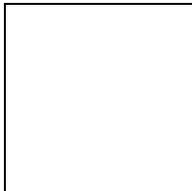


Alberto J. Fernández C.  
Análisis Cualitativo de Muestras Sólidas  
Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencia



Facultad de Ciencias - Escuela de Química

---

**LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA**

## **Análisis Cualitativo de Muestras Sólidas**

**Basado en el original publicado en: Semimicro Qualitative Analysis. Franck Welcher and Richard Hanhn. D. Van Nostrand Co. Inc. 1955. New York.  
Traducido, revisado y ampliado por: Alberto J. Fernández C.**

Junio 1999.

El problema planteado en esta sección del laboratorio es la identificación de los componentes de una muestra sólida, la cual consiste en una mezcla de sales puras. Estas sales pueden ser: sales sencillas, complejas, ácidas, básicas, óxidos, hidróxidos o elementos libres.

Disolución de la muestra.

El primer paso en el análisis es llevar a solución la muestra. Para ello empleamos comúnmente la siguiente secuencia de solventes:

- Agua
- Acido clorhídrico diluido
- Acido clorhídrico concentrado
- Acido nítrico diluido
- Acido nítrico concentrado
- Agua Regia
- Solventes especiales
- Fusiones con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Se obtiene información muy valiosa sobre la naturaleza de la sustancia si se observa cuidadosamente el comportamiento de la muestra cuando se trata con cada uno de los disolventes. Durante los pasos de disolución de la muestra en cada uno de los solventes, es necesario tomar en cuenta los cambios o reacciones que ocurren durante el proceso de disolución en sí, por ejemplo el desprendimiento de gases.

Luego que se ha llevado la muestra a solución el siguiente paso es el análisis del extracto obtenido para aniones y cationes.

En el proceso de preparación de los extractos (disolución de la muestra en cada solvente) se debe tomar en cuenta que ningún compuesto es completamente insoluble en un determinado solvente.

Inicialmente se realiza la separación de los componentes de la muestra de acuerdo a su solubilidad, siguiendo el siguiente esquema:

1. Tratamiento de una porción de la muestra con agua fría y caliente.
2. Separación por filtración o centrifugación: filtrado extracto de agua.
3. El residuo sólido de la separación del extracto de agua es tratado con ácido clorhídrico diluido (6M), en frío y caliente. Luego, con ácido concentrado para asegurar que todo el compuestos o compuesto que sea soluble se extraiga completamente.
4. Separación por filtración o centrifugación: filtrado extracto de HCl.
5. El residuo de la preparación del extracto de HCl se trata con ácido nítrico diluido (6 M) en frío y caliente. Luego con ácido concentrado.
6. Separación por filtración o centrifugación: filtrado extracto de  $\text{HNO}_3$ .
7. El residuo de la preparación del extracto de ácido nítrico se trata con agua regia en caliente.
8. Filtración por centrifugación: filtrado extracto de agua regia.
9. El residuo de la preparación del extracto de agua regia se deja secar y se sigue el procedimiento de análisis de residuo insoluble.

### **El agua como solvente**

La muestra es tratada primero con agua a temperatura ambiente, si no se disuelve apreciablemente, la mezcla se calienta a ebullición para favorecer la solubilidad de algún

compuesto parcialmente soluble. Debe garantizarse que todos aquellos compuestos solubles en agua se extraigan completamente del sólido antes de proceder con los demás solventes, para ello se deben realizar extracciones sucesivas e incluir una con agua caliente

La mayoría de los compuestos que son solubles en agua lo hacen sin cambios químicos aparentes. Muy pocas sustancias reaccionan con el agua:

- El sulfuro de aluminio hidroliza:  $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$
- El peróxido de sodio reacciona para formar oxígeno:  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NaOH} + \text{O}_2$
- Los metales activos como el magnesio reaccionan para liberar hidrógeno
- Los compuestos de bismuto, antimonio, estaño, titanio, aluminio, hierro, cromo pueden hidrolizar para formar sales básicas insolubles.

En general son solubles en agua:

- a. Todos los nitratos excepto los oxinitratos de antimonio y bismuto.
- b. Todos los acetatos. Ciertos acetatos como el de hierro hidrolizan en caliente produciendo la precipitación del catión como acetato básico o hidróxido.
- c. Todos los cloratos
- d. Todos los cloruros, bromuros y Yoduro excepto los de plomo, plata y mercurioso. El cloruro de plomo es poco soluble en agua a temperatura ambiente pero su solubilidad aumenta notablemente con la temperatura. Los cloruros de bismuto y antimonio hidrolizan en agua y forman los respectivos oxicloruros insolubles.
- e. Todos los sulfatos, excepto los de bario, estroncio y plomo. Los sulfatos de calcio, plata y mercurioso son pocos solubles en agua. El sulfato de estaño hidroliza formando el respectivo óxido.
- f. Todas las sales de sodio, potasio y amonio, salvo algunas contadas excepciones.
- g. Todos los carbonatos, fosfatos, sulfuros, hidróxido son insolubles, exceptuando los de sodio, potasio y amonio. El carbonato e hidróxido de magnesio son poco solubles.

Para determinar si en extracto de agua se disolvió algún compuesto (y en cualquier otro extracto), puede colocarse unas gotas del mismo en un vidrio de reloj y evaporar a sequedad. La presencia de un residuo sólido confirma la disolución de algún compuesto en agua. Seguidamente debe separarse los cationes de los aniones de los compuestos disueltos, a fin de poder realizar la marcha analítica de cationes y el análisis de aniones sin interferencias. Para ello se toma una porción del extracto y se trata con una solución concentrada de carbonato de sodio o potasio y se somete a calentamiento. Este tratamiento permite precipitar (y por ende separar) los cationes como carbonatos e hidróxidos insolubles (todos los cationes exceptuando los de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Mg}^{+2}$  los cuales son solubles), dejando en solución los aniones como sales de sodio o potasio. Debe determinarse si se libera amoníaco, como consecuencia de la descomposición del ión amonio por efecto del medio básico, si este es el caso, el amonio debe eliminarse de la solución para así permitir que precipiten cuantitativamente aquellos cationes que formen complejos amoniacaes estables. Finalmente se filtra para separar el precipitado, el cual se disuelve en ácido y se realiza la marcha analítica de cationes. El filtrado se emplea para el análisis cualitativo de aniones.

El estudiante deberá plantearse las siguientes preguntas:

¿Qué ácido selecciono para disolver el precipitado de los carbonatos de los cationes?

¿Dónde efectuó las pruebas de clasificación de aniones de grupo 1 y aniones volátiles?

### **Acido Clorhídrico como solvente.**

El sólido remanente del tratamiento con agua se trata con HCl diluido (6 M), en frío y luego en caliente. En general se disuelven en ácido clorhídrico: la mayoría de los óxidos, hidróxidos, sales básicas, sales de ácido débiles, sales de ácidos volátiles y metales libres ubicados sobre el hidrógeno en la serie electromotriz. Se debe incluir un tratamiento con HCl concentrado para así garantizar la completa extracción de los compuestos solubles en este solvente.

En algunos casos el proceso de disolución en HCl está acompañado de cambios apreciables en la muestra: cambios de color, precipitación, etc. , así como del desprendimiento de gases. Los sulfuros se disuelven con desprendimiento de  $H_2S$ , los carbonatos con desprendimiento de  $CO_2$ , los metales libres con desprendimiento de  $H_2$  y los agentes oxidantes fuertes generan  $Cl_2$ . Por lo tanto, resulta imprescindible y además de gran ayuda para la identificación que se observe detalladamente el comportamiento de la muestra y la identificación de los gases que se desprenden cuando la misma se disuelve en HCl.

El extracto de ácido clorhídrico se trata igual que el de agua para la separación de aniones y cationes.

Sólo un número limitado de aniones existen en este extracto: los volátiles se descomponen con el tratamiento ácido, lo cual limita enormemente los posibles aniones presentes: fosfatos, arsenato, arsenito y sulfato.

Las sales de plata y plomo sufren intercambio de su anión cuando se ponen en contacto con HCl debido al exceso de ión  $Cl^-$  presente en solución, lo que trae como consecuencia que todos los compuestos de plata y plomo insolubles en agua se transformen en  $AgCl$  y  $PbCl_2$  respectivamente. Por ello resulta de gran ayuda para la identificación de los compuestos de plata y plomo insolubles en agua no hacer este extracto sino pasar directamente al  $HNO_3$ .

### **El ácido nítrico como solvente**

Las sustancias insolubles en agua y ácido nítrico se tratan con ácido nítrico. En general se disuelven en este medio los metales ubicados por debajo del hidrógeno en la serie electromotriz exceptuando el oro y el platino, los sulfuro de arsénico, cobre, bismuto, níquel y cobalto, los haluros de plomo y mercurio (I). En general se disuelven en ácido nítrico aquellos compuestos que requieren un cambio de su estado de oxidación el cual se logra por el alto potencial de oxidación del ácido.

El comportamiento del sólido cuando se trata con  $HNO_3$  también es importante: La producción de azufre libre indica la presencia de sulfuro; la liberación de un vapor morado ( $I_2$ ) indica la presencia de un yoduro; la generación de vapores marrones puede atribuirse a la generación de  $NO_2$ , producto de la oxidación de un metal libre, o la generación de bromo producto de la descomposición de un bromuro.

El tratamiento con ácido nítrico descompone totalmente los aniones así como el cambio de estado de oxidación de los metales presentes atribuido a su alto potencial de oxidación. Por lo tanto no se requiere separar los cationes la misma puede emplearse para el análisis de cationes directamente.

Al igual que en el caso de ácido clorhídrico debe incluirse un tratamiento  $HNO_3$  (6 M) en caliente y otro con el ácido concentrado, para garantizar la disolución de todos los compuestos solubles en este medio.

### **Agua regia como solvente:**

Recibe el nombre de agua regia a una mezcla de ácido nítrico y clorhídrico concentrado en una proporción 1:2. El agua regia posee un poder oxidante mayor que el ácido nítrico, por lo que permite disolver parte de aquellos compuesto que quedaron como residuo del tratamiento con ácido nítrico. El agua regia disuelve los metales nobles (oro, platino, etc.) y el sulfuro de mercurio.

Si el residuo se disuelve en agua regia con la formación de azufre libre, probablemente el compuesto sea sulfuro de mercurio (II). Los metales nobles se disuelven lentamente.

### **Análisis del residuo insoluble.**

Luego del tratamiento con los solventes seleccionados, el sólido remanente recibe el nombre de residuo insoluble. Para el reconocimiento de los compuestos que componen este residuo se sigue el siguiente procedimiento. Cada paso realizado tiene como finalidad el de disolver o convertir en compuestos solubles, de forma selectiva, cada uno de los componentes de la mezcla.

La lista de compuestos que aquí se da, esta basada en los compuestos que típicamente componen las muestras que se entregan en el laboratorio, pero debe tomarse en cuenta que se pueden formar compuestos insolubles mediante reacciones entre los componentes originales de la muestra o por reacción con los disolventes empleados.

Las siguientes sustancias no se disuelven apreciablemente en ácidos:

1. Ciertos elementos libres: C, S, Si
2. Ciertas sales de plomo:  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$  (poco soluble en agua),  $\text{PbCrO}_4$
3. Ciertas sales de plata:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
4. Sulfatos de los cationes del grupo de los fluoruros:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  (poco soluble en agua)
5. Sales anhidras de cromo:  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
6. Ciertos oxidos:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$
7. Oxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y varios silicatos
8. Misceláneos:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ,  $\text{SiC}$

**Residuo: C, S,  $\text{PbSO}_4^1$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCrO}_4^1$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}^1$ ,  $\text{AgI}^1$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CrX}_3$  (anhidro),  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si y silicatos complejos.**

<sup>1</sup> la existencia de estos compuestos depende si se omitió la preparación del extracto de HCl, en el caso contrario todos los aniones son intercambiados por el cloruro del ácido clorhídrico.

Si el residuo es de color blanco omita este paso. Si es amarillo o negro, transfiera el residuo seco a un crisol de porcelana y caliente directamente al mechero el rojo. Al quemarse el C produce  $\text{CO}_2$  y el S produce  $\text{SO}_2$ .

(1) Un residuo amarillo que se quema con una llama azul liberando  $\text{SO}_2$  indica azufre.

(2) Un residuo negro que se quema lentamente generando  $\text{CO}_2$  indica carbón.

**Residuo:  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CrX}_3$  (anhidro),  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si y silicatos complejos.**

- (1) Tome una pequeña porción del residuo y humedezca con sulfuro de amonio: un ennegrecimiento indica que existe una sal de plata o plomo, ya que el se forma sulfuro de plomo o plata los cuales son los únicos sulfuros negros que pueden formarse en estas condiciones. Si esta prueba es positiva siga con el siguiente paso. En caso de ser negativa siga con el paso marcado con el asterisco (\*).
- (2) Transfiera el parte del residuo insoluble original a un beaker pequeño. Añada 10 mL de acetato de amonio 3 M y 1 mL de ácido acético.
- (3) Caliente a ebullición por 2-3 minutos. Transfiera a un tubo de centrifuga y centrifugue.
- (4) Divida el sobrenadante en dos porciones iguales.
- (5) Lave el residuo repetidamente con agua.

**Solución:** este procedimiento sirve para disolver completamente el sulfato de plomo quedando en solución el  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

- (1) Divida la solución en dos partes iguales.
- (2) En una porción realice una prueba de reconocimiento de  $\text{Pb}^{+2}$ .
- (3) En la otra porción realice las pruebas de reconocimiento de: Sulfato, Cloruro y Cromato.

**Residuo: AgCl, AgBr, AgI, BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, CrX<sub>3</sub>(anhidro), Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)], SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si y silicatos complejos.**

- (1) Transfiera el residuo del tratamiento de disolución del sulfato de plomo a un beaker. Añada 15 ml de ácido sulfúrico 3M y una pequeña porción de Cinc metálico.
- (2) Caliente hasta que la reacción se haya llevado a cabo completamente (cese el desprendimiento de gas). Transfiera la solución a tubo de centrifuga y centrifugue. Decante el sobrenadante a un beaker.
- (3) Lave el residuo con agua repetidamente y centrifugue cada vez.

Este procedimiento sirve para reducir la plata presente a plata metálica y liberar los aniones de la plata ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Por supuesto el bromuro y Yoduro sobreviven hasta este paso, si se omitió la preparación del extracto de ácido clorhídrico.

**Solucion:  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .**

Realice las pruebas de reconocimiento de estos aniones en la solución.

**Residuo: Ag, BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, CrX<sub>3</sub>(anhidro), Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)], SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si y silicatos complejos.**

- (1) Añada 5 ml de ácido nítrico para disolver la plata metálica, caliente a ebullición y centrifugue.
- (2) Decante el sobrenadante en un tubo de ensayo.

Solución:  $\text{Ag}^+$ .

Realice la prueba de reconocimiento del ion plata.

**\* Residuo: BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub>, CrX<sub>3</sub>(anhidro), Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)], SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si y silicatos complejos.**

- (1) Transfiera el residuo a un beaker. Añada 15 mL de solución de carbonato de potasio al 50 %. Caliente, cubierto con un vidrio de reloj, a ebullición por 15 minutos. Cuide de no dejar secar la solución haciendo pequeños añadidos de agua destilada para reponer las pérdidas por evaporación.

- (2) Transfiera aun tubo de centrifuga y centrifugue. Decante el sobrenadante a un beaker.
- (3) Lave el residuo con 5 mL de agua. Centrifugue. Añada el lavado al sobrenadante del paso anterior.
- (4) Repita el paso (3).

El tratamiento del residuo con carbonato de potasio concentrado sirve para convertir en carbonatos las sales de bario, estroncio y calcio y en hidróxidos las sales de hierro, cromo y aluminio y los hidróxidos complejos.

**Solución:**  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN}_6)^-$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$ .

Proceda a reconocer los aniones presentes.

**Residuo:**  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , **Si y silicatos complejos.**

- (1) Añada 15 mL de ácido clorhídrico 6 M para disolver los carbonatos e hidróxidos, caliente a ebullición y filtre. Lave el residuo con agua dos veces. Añada los lavados al filtrado anterior.

**Solución:**  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ , etc.

Analice la solución empleando la el procedimiento de marcha analítica de cationes.

**Residuo:**  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , **Si y silicatos complejos.**

Coloque el papel de filtro con el residuo del paso anterior en un crisol de níquel. Caliente directamente en un mechero hasta quemar completamente el papel de filtro.

- (1) Añada 5 gramos de una mezcla de carbonato de sodio, carbonato de potasio y peróxido de sodio. Mezcle con el sólido y caliente al rojo por unos 15 minutos para realizar la fusión completa de todos los sólidos.
- (2) Enfríe el crisol y su contenido. Añada una pequeña cantidad de agua y caliente para tratar de romper el sólido fundido. Transfiera a un beaker, añada 15 mL de agua y caliente a ebullición para que el sólido se rompa completamente.
- (3) Filtre. Lave el residuo dos o tres veces con agua. Descarte los lavados.

Este procedimiento de fusión alcalina descompone las especies presentes en aniones complejos basándose en las propiedades anfotéricas del Sn, Al, Cr, Sb y Si y el poder oxidante del peróxido de sodio.

**Solución:**  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{HSnO}_3^-$ ,  $\text{SbO}_3^{-3}$ .

Realice las pruebas de aniones adecuadas para el reconocimiento de los aniones presentes en la solución.

**Residuo:**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , etc.

Disuelva el residuo en 15 mL de HCl 6M, caliente a ebullición 2 minutos y proceda a realizar la identificación de los cationes presentes en la solución.