



Universidad  
de Navarra

# Licenciatura en Química (Plan 1995)

# Química Analítica Cualitativa

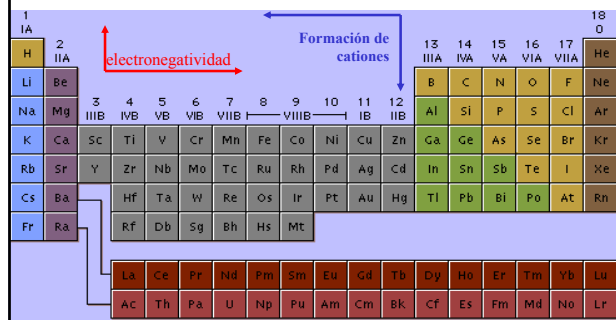
# Análisis Cualitativo

- Tema 14.** Propiedades analíticas y periódicas de los elementos.
- Tema 15.** Sensibilidad y selectividad de las reacciones analíticas.
- Tema 16.** Reactivos generales de cationes y aniones.

## Tema 14. Propiedades analíticas y periódicas de los elementos

- Cationes, aniones y sistema periódico de los elementos.
- Estabilidad de cationes, aniones y oxoaniones.
- El color en Química Analítica: grupos cromóforos y auxocromos.
- Sensibilidad y selectividad de las reacciones analíticas.

## Cationes y sistema periódico



### Elementos no formadores de cationes

| IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA |
|------|-----|----|-----|------|
| B    | C   | N  | O   | F    |
|      | Si  | P  | S   | Cl   |
|      |     | Se | Br  |      |
|      |     | Te | I   |      |

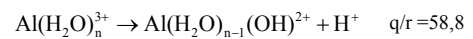
### Elementos formadores de aniones sencillos

| VIA | VIIA |
|-----|------|
|     | F    |
| S   | Cl   |
| Se  | Br   |
| Te  | I    |

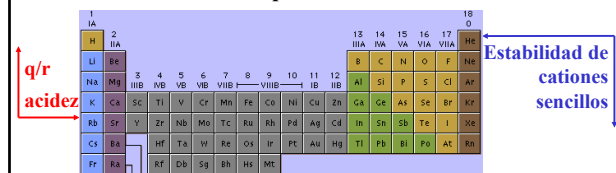
## Estabilidad de los cationes

La fuerza con la que un catión retiene las moléculas del agua solvatada depende de:

- tamaño del ión
  - valor de la carga positiva
- } **Carga positiva/radio; q/r**



Los cationes son siempre **ácidos o neutros**



## Cationes del tercer período

| Catión           | q/r  | Carácter   | Estabilidad                 | Fuerza del ácido o de la base                         |
|------------------|------|------------|-----------------------------|---|
| Na <sup>+</sup>  | 10,3 | Neutro     | Muy estable                 | NaOH, base fuerte                                     |
| Mg <sup>2+</sup> | 30,3 | Poco ácido | Estable                     | Mg(OH) <sub>2</sub> , base débil                      |
| Al <sup>3+</sup> | 58,8 | Ácido      | Sólo estable en medio ácido | Al(OH) <sub>3</sub> , anfótero                        |
| Si <sup>4+</sup> | 95,2 | Muy ácido  | No existe                   | H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , ácido débil         |
| P <sup>5+</sup>  | 143  | Muy ácido  | No existe                   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , moderadamente fuerte |
| S <sup>6+</sup>  | 200  | Muy ácido  | No existe                   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ácido fuerte         |
| Cl <sup>7+</sup> | 206  | Muy ácido  | No existe                   | HClO <sub>4</sub> , ácido muy fuerte                  |

## Elementos formadores de hidróxidos anfóteros

Be, Al, Ti(IV), Cr(III), Zn

Sn(II), Sn(IV)

Sb(III), Sb(V)

Pb(II), Pb(IV)

### Cationes de los alcalinotérreos

| IIA | Catión           | q/r  | Carácter   | Estabilidad            | Fuerza de la base                          |
|-----|------------------|------|------------|------------------------|--|
| Be  | Be <sup>2+</sup> | 57,2 | Ácido      | Estable en medio ácido | Be(OH) <sub>2</sub> , anfótero             |
| Mg  | Mg <sup>2+</sup> | 30,3 | Poco ácido | Estable                | Mg(OH) <sub>2</sub> , débil                |
| Ca  | Ca <sup>2+</sup> | 20,2 | Neutro     | Estable                | Ca(OH) <sub>2</sub> , relativamente fuerte |
| Sr  | Sr <sup>2+</sup> | 17,9 | Neutro     | Estable                | Sr(OH) <sub>2</sub> , fuerte               |
| Ba  | Ba <sup>2+</sup> | 15,0 | Neutro     | Estable                | Ba(OH) <sub>2</sub> , fuerte               |
| Ra  | Ra <sup>2+</sup> | 14,0 | Neutro     | Estable                | Ra(OH) <sub>2</sub> , fuerte               |

↓  
r

↑  
q/r

↓  
Estabilidad

un Universidad de Navarra    Química Analítica    www.unav.es  
Dr. J. M. Fernández Álvarez    /quimicaydebiología/quimanal/

Valores próximos de **q/r** implican un comportamiento analítico semejante en disolución acuosa:

**Be<sup>2+</sup> (57,2) y Al<sup>3+</sup> (58,8)**

Cuando un elemento puede actuar con distintos grados de oxidación, los cationes que origina son tanto más estables en disolución acuosa cuanto menor es el grado de oxidación del elemento:

**Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>**

un Universidad de Navarra    Química Analítica    www.unav.es  
Dr. J. M. Fernández Álvarez    /quimicaydebiología/quimanal/

### Estados de oxidación del Manganeso

| Nº oxidación | q/r  | Especie iónica                 | Carácter   | Estabilidad                |
|--------------|------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| II           | 25   | Mn <sup>2+</sup>               | Poco ácido | Estable                    |
| III          | 45,5 | Mn <sup>3+</sup>               | Ácido      | Inestable                  |
| IV           | 66,5 | No existe                      | Muy ácido  | -----                      |
| VI           | ---  | MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Muy ácido  | Estable en medio alcalino  |
| VII          | 152  | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | Muy ácido  | Estable en cualquier medio |

un Universidad de Navarra    Química Analítica    www.unav.es  
Dr. J. M. Fernández Álvarez    /quimicaydebiología/quimanal/

### Aniones elementales

Debido a su volumen, sólo los aniones muy cargados y no excesivamente grandes ejercerán su acción atractiva sobre los dipolos del agua.

$$\text{S}^{2-} \text{ (r=0,184 nm): } \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$$

$$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$$

↓  
Anión básico

$$\text{Cl}^- \text{ (r=0,181 nm): estable a todo pH}$$

↓  
Anión neutro

**Los aniones son siempre básicos o neutros**

un Universidad de Navarra    Química Analítica    www.unav.es  
Dr. J. M. Fernández Álvarez    /quimicaydebiología/quimanal/

#### Estabilidad aniones sencillos

| IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA |
|------|-----|----|-----|------|
| B    | C   | N  | O   | F    |
| Al   | Si  | P  | S   | Cl   |
| Ga   | Ge  | As | Se  | Br   |
| In   | Sn  | Sb | Te  | I    |
| Tl   | Pb  | Bi | Po  | At   |

Aumenta q/r ↑  
Basicidad aniones

|                 |      |   |
|-----------------|------|---|
| F <sup>-</sup>  | 7,5  | Estable; débilmente básico  |
| O <sup>2-</sup> | 14,3 | Base fuerte   |
| N <sup>3-</sup> | 17,6 | Base muy fuerte. No existe libre                                  |
| C <sup>4-</sup> |      | Base extremadamente fuerte. CH <sub>4</sub> típicamente covalente |

| q/r              | Estabilidad                            |
|------------------|--|
| O <sup>2-</sup>  | 14,3 Base fuerte                       |
| S <sup>2-</sup>  | 10,9 Básico. Estable en medio alcalino |
| Se <sup>2-</sup> | 10,1 Poco básico                       |
| Te <sup>2-</sup> | 9,0 Poco básico. Más estable           |

un Universidad de Navarra    Química Analítica    www.unav.es  
Dr. J. M. Fernández Álvarez    /quimicaydebiología/quimanal/

### Estabilidad de los oxoaniones

Un elemento formará **oxoaniones más estables** cuanto más fuertemente retenga al O<sup>2-</sup>(base), o sea, cuanto **mayor sea su q/r** (mayor carácter ácido posea).

↑ Estabilidad oxoaniones

Cuando un elemento pueda formar diversos oxoaniones, serán más estables los correspondientes a un mayor grado de oxidación:

**ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>**

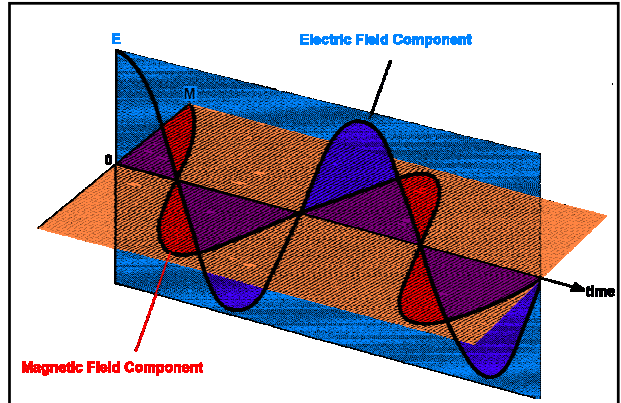
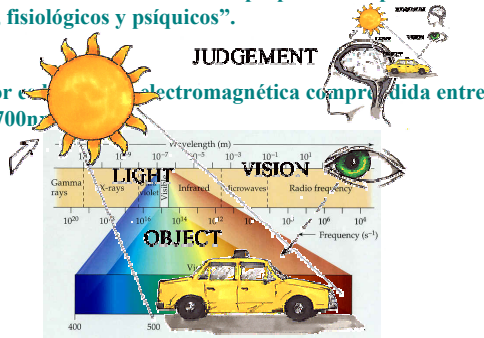
Para un elemento determinado, los **cationes** serán tanto **más estables** cuanto **menor** sea su estado de oxidación, en tanto que la **estabilidad de sus aniones** se **incrementa** con el grado de oxidación.

un Universidad de Navarra    Química Analítica    www.unav.es  
Dr. J. M. Fernández Álvarez    /quimicaydebiología/quimanal/

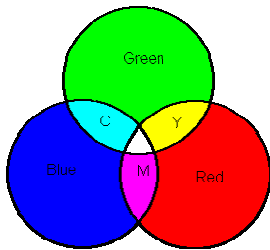
## El color en Química Analítica

“En el fenómeno cromático se superponen componentes físicos, fisiológicos y psíquicos”.

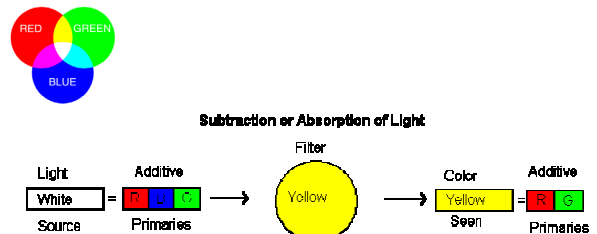
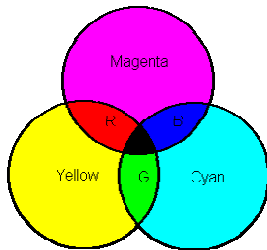
El color es una radiación electromagnética comprendida entre 400 y 700nm



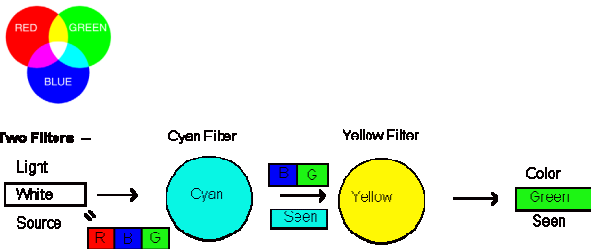
### Additive Primaries



### Subtractive Primaries



(Blue Absorbed)



Colors Absorbed  
Red (by Cyan filter)  
Blue (by Yellow filter)

## El espectro visible

| $\lambda$ absorbida | Color de la luz absorbida | Color visible     |
|---------------------|---------------------------|-------------------|
| 400-420             | Violeta                   | Verde amarillento |
| 420-450             | Violeta-azulado           | Amarillo          |
| 450-490             | Azul                      | Naranja           |
| 490-510             | Azul-verdoso              | Rojo              |
| 510-545             | Verde                     | Púrpura           |
| 545-580             | Verde-amarillento         | Violeta           |
| 580-630             | Naranja                   | Azul              |
| 630-720             | Rojo                      | Azul-verdoso      |

### Color de los iones sencillos

|      |       |        |       |      |       |        |          |          |       |       |        |  |  |  |  |  |         |        |       |        |         |      |    |
|------|-------|--------|-------|------|-------|--------|----------|----------|-------|-------|--------|--|--|--|--|--|---------|--------|-------|--------|---------|------|----|
| 1 IA | 2 IIA |        |       |      |       |        |          |          |       |       |        |  |  |  |  |  | 13 IIIA | 14 IVA | 15 VA | 16 VIA | 17 VIIA | 18 0 |    |
| H    | Li    | Be     |       |      |       |        |          |          |       |       |        |  |  |  |  |  |         | B      | C     | N      | O       | F    | Ne |
| Na   | Mg    | 3 IIIB | 4 IVB | 5 VB | 6 VIB | 7 VIIB | 8 VIII B | 9 VIII B | 10 IB | 11 IB | 12 IIB |  |  |  |  |  | Al      | Si     | P     | S      | Cl      | Ar   |    |
| K    | Ca    | Sc     | Ti    | V    | Cr    | Mn     | Fe       | Co       | Ni    | Cu    | Zn     |  |  |  |  |  | Ga      | Ge     | As    | Se     | Br      | Kr   |    |
| Rb   | Sr    | Y      | Zr    | Nb   | Mo    | Tc     | Ru       | Rh       | Pd    | Ag    | Cd     |  |  |  |  |  | In      | Sn     | Sb    | Te     | I       | Xe   |    |
| Cs   | Ba    |        | Hf    | Ta   | W     | Re     | Os       | Ir       | Pt    | Au    | Hg     |  |  |  |  |  | Tl      | Pb     | Bi    | Po     | At      | Rn   |    |
| Fr   | Ra    |        | Rf    | Db   | Sg    | Bh     | Hs       | Mt       |       |       |        |  |  |  |  |  |         |        |       |        |         |      |    |

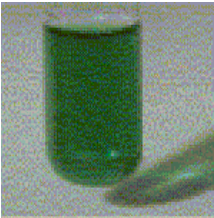
### Color de los iones sencillos

|      |       |        |       |      |       |        |          |          |       |       |        |  |  |  |  |  |    |    |    |    |    |    |         |        |       |        |         |      |
|------|-------|--------|-------|------|-------|--------|----------|----------|-------|-------|--------|--|--|--|--|--|----|----|----|----|----|----|---------|--------|-------|--------|---------|------|
| 1 IA | 2 IIA |        |       |      |       |        |          |          |       |       |        |  |  |  |  |  |    |    |    |    |    |    | 13 IIIA | 14 IVA | 15 VA | 16 VIA | 17 VIIA | 18 0 |
| H    | Li    | Be     |       |      |       |        |          |          |       |       |        |  |  |  |  |  |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne      |        |       |        |         |      |
| Na   | Mg    | 3 IIIB | 4 IVB | 5 VB | 6 VIB | 7 VIIB | 8 VIII B | 9 VIII B | 10 IB | 11 IB | 12 IIB |  |  |  |  |  | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |         |        |       |        |         |      |
| K    | Ca    | Sc     | Ti    | V    | Cr    | Mn     | Fe       | Co       | Ni    | Cu    | Zn     |  |  |  |  |  | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |         |        |       |        |         |      |
| Rb   | Sr    | Y      | Zr    | Nb   | Mo    | Tc     | Ru       | Rh       | Pd    | Ag    | Cd     |  |  |  |  |  | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |         |        |       |        |         |      |
| Cs   | Ba    |        | Hf    | Ta   | W     | Re     | Os       | Ir       | Pt    | Au    | Hg     |  |  |  |  |  | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |         |        |       |        |         |      |
| Fr   | Ra    |        | Rf    | Db   | Sg    | Bh     | Hs       | Mt       |       |       |        |  |  |  |  |  |    |    |    |    |    |    |         |        |       |        |         |      |

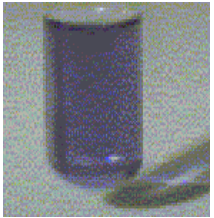
Forman cationes elementales coloreados aquellos átomos que al perder sus electrones de valencia para originar el catión, les queda -en la envoltura más externa del ión- orbitales del tipo **d incompletos**, es decir, con menos de 10 electrones, mientras que si dichos orbitales d llegan a la saturación electrónica (10 electrones), o no existen como capa externa, los iones formados (aniones o cationes) son siempre incoloros.

### Elementos del período IV

| Elemento | 3d | 4s | 4p | Especies iónicas   |
|----------|----|----|----|--|
| K        |    | 1  |    | K <sup>+</sup> (incoloro)  |
| Ca       |    | 2  |    | Ca <sup>2+</sup> (incoloro)  |
| Sc       | 1  | 2  |    | Sc <sup>3+</sup> (incoloro)  |
| Ti       | 2  | 2  |    | Ti <sup>4+</sup> (incoloro); Ti <sup>3+</sup> (violeta)                    |
| V        | 3  | 2  |    | V <sup>4+</sup> (azul); V <sup>3+</sup> (verde); V <sup>2+</sup> (violeta) |
| Cr       | 5  | 1  |    | Cr <sup>3+</sup> (verde); Cr <sup>2+</sup> (azul)                          |
| Mn       | 5  | 2  |    | Mn <sup>2+</sup> (rosa)  |
| Fe       | 6  | 2  |    | Fe <sup>3+</sup> (verde); Fe <sup>2+</sup> (amarillo)                      |
| Co       | 7  | 2  |    | Co <sup>2+</sup> (rosa)  |
| Ni       | 8  | 2  |    | Ni <sup>2+</sup> (verde)   |
| Cu       | 10 | 1  |    | Cu <sup>2+</sup> (azul); Cu <sup>+</sup> (incoloro)                        |
| Zn       | 10 | 2  |    | Zn <sup>2+</sup> (incoloro)  |
| Ga       | 10 | 2  | 1  | Ga <sup>3+</sup> (incoloro)  |
| Ge       | 10 | 2  | 2  | Ge <sup>4+</sup> (incoloro)  |
| As       | 10 | 2  | 3  | As <sup>5+</sup> , As <sup>3+</sup> (incoloros)                            |
| Se       | 10 | 2  | 4  | Se <sup>2-</sup> (incoloro)  |
| Br       | 10 | 2  | 5  | Br <sup>-</sup> (incoloro)   |








**Cr<sup>3+</sup> en medio HCl**







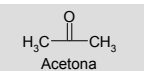
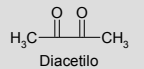

**Cr<sup>3+</sup> en medio HNO<sub>3</sub>**

### Cromóforos

Witt (1876): ciertos grupos funcionales no insaturados proporcionan color a la estructura carbonada en que se encuentran: **cromóforos** ("portador de color").

-  Quinoida
-  Azoxi
-  Nitroso
-  Tiocarbonilo
-  Carbonilo

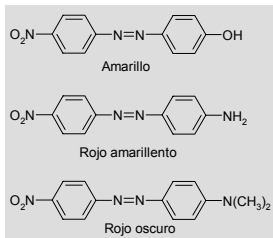
-  Azometino
-  Azoico
-  Nitro
-  Etileno

 Acetona Incolora  
 Diacetilo Amarillo  
 Tricetopentano Amarillo anaranjado

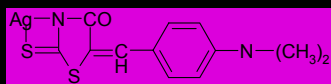
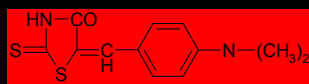
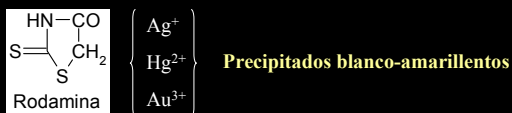
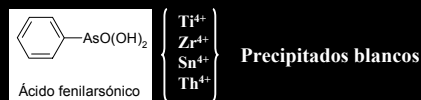
## Auxocromos

“Radicales que por sí mismos no dan color a una molécula, pero pueden exaltar la acción de un cromóforo”.

—NR<sub>2</sub>  
—NHR  
—NH<sub>2</sub>  
—OH  
—OMe



## Preparación de reactivos específicos



## Sensibilidad de una reacción analítica

Expresa la cantidad o concentración mínima que se puede identificar con una determinada reacción analítica.

**Límite de identificación:** cantidad mínima de sustancia que puede reconocerse en un ensayo.

**Concentración límite:** mínima concentración de especie a la que un ensayo resulta positivo, D.

**Dilución límite:** dilución por encima de la cual un ensayo deja de ser positivo. Es el valor inverso de la concentración límite: 1/D

**Ejemplo:** La reacción de identificación del Cu(II) con cuprón ( $\alpha$ -benzoioxima, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>-CH(OH)-C(=NOH)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) posee un límite de identificación de **0,12  $\mu$ g** cuando el ensayo se lleva a cabo en papel de filtro (**0,03 mL**). Calcule la sensibilidad expresada como **D**, **pD**, **ppm** y **%**. Indíquese también el **límite de dilución**.

$$\frac{0,12 \mu\text{g}}{0,03 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^6 \mu\text{g}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ g mL}^{-1} = D \quad \text{pD} = -\log(4 \cdot 10^{-6}) = 5,398 \approx 5,4$$

$$\frac{0,12 \mu\text{g}}{0,03 \text{ mL}} = 4 \text{ p.p.m.} \quad 4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{100}{100} = 4 \cdot 10^{-4} \% = 0,0004\%$$

$$\text{Límite de dilución: } \frac{1}{D} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6} \text{ g mL}^{-1}} = 250.000 \text{ mL g}^{-1}$$

## Clasificación de las reacciones

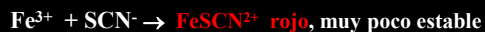
|                | D (g/mL)                            | pD    | ppm      | %            |
|----------------|-------------------------------------|-------|----------|--------------|
| muy sensibles  | < 10 <sup>-5</sup>                  | > 5   | < 10     | < 0,001      |
| sensibles      | 10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-5</sup> | 4 - 5 | 10 - 100 | 0,001 - 0,01 |
| poco sensibles | > 10 <sup>-4</sup>                  | < 4   | > 100    | > 0,01       |

No siempre las reacciones más sensibles son las mejores: búsqueda de compromiso entre la sensibilidad y el fin analítico perseguido.



## Factores que afectan a la sensibilidad

### 1. Desplazamiento de la reacción: $A + R \rightarrow P$

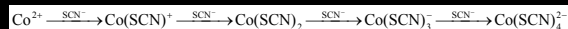


### 2. Influencia del color

### 3. Influencia de la técnica empleada

Papel de filtro > tubo de ensayo > placa de gotas

## 4. Influencia de la extracción.



Rosa pálido

Azul en  $\text{H}_2\text{CCl}_2$

### 4.a) Desplazamiento del equilibrio

### 4.b) Concentración de la especie: $V_o < V_a$

### 4.c) Cambio y aumento del color

### 4.d) Separación

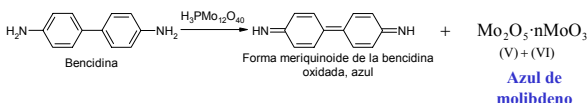
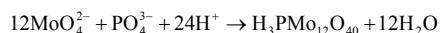
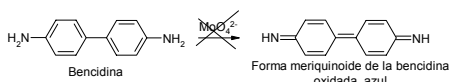
## 5. Influencia de sustancias extrañas.

Interferentes o consumidores de reactivo.

$\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{SCN}^-$ .  $\text{Hg}^{2+}$  consume reactivo.

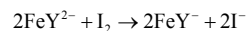
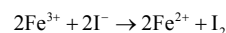
## Exaltación de la reactividad

Fenómeno por el cual un reactivo que normalmente no actúa sobre un determinado analito, pasa a hacerlo en determinadas condiciones experimentales.



## \* Modificación del poder oxidante o reductor

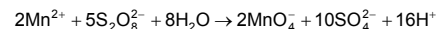
$\text{Fe}^{2+}$ : aumenta su poder reductor en presencia de complejantes del  $\text{Fe}^{3+}$  (fluoruros, tartratos, AEDT,...).



## \* Reacciones catalíticas

Mejora en la cinética de la reacción.

El catalizador no experimenta un cambio permanente.

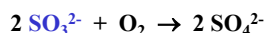


Catalizada por la  $\text{Ag}^+$

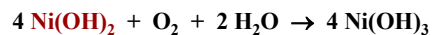
## \* Reacciones inducidas

El inductor experimenta un cambio permanente.

### Reacción inductora



### Reacción inducida



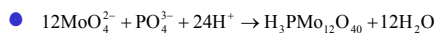
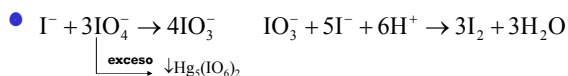
Actor:  $\text{O}_2$

Inductor:  $\text{SO}_3^{2-}$

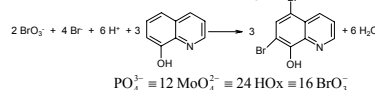
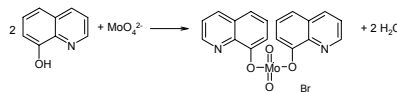
Aceptor:  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

## \* Reacciones amplificadas

Aquellas en las que por medios indirectos se incrementa la concentración del analito.



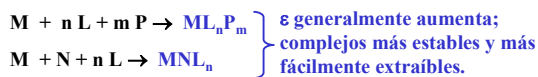
Extracción y posterior re-extracción a fase amoniacal, donde se libera el molibdato.





**\* Reacciones sensibilizadas**

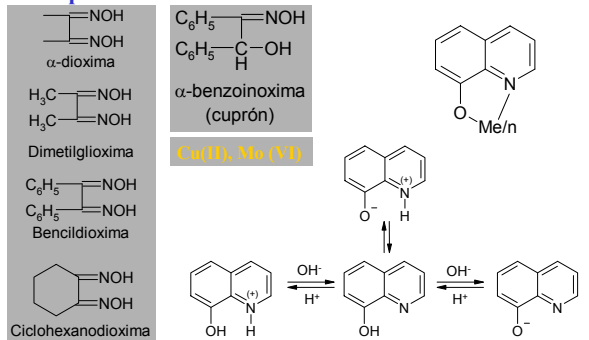
**Espectrofotometría de absorción:**  $A \sim \epsilon \cdot C$



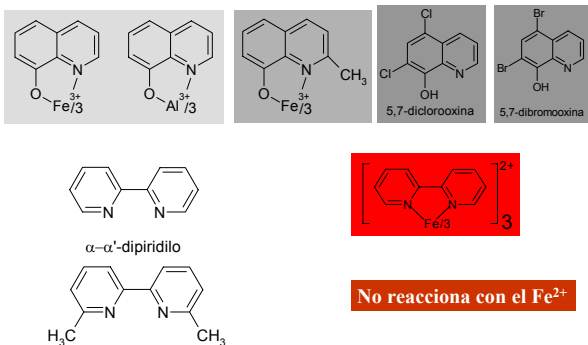
**Ejemplo:**  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , **amarillo**,  $\epsilon = 600$   
 + V(V), **amarillo naranja**,  $\epsilon = 2.500$

**Selectividad de las reacciones**

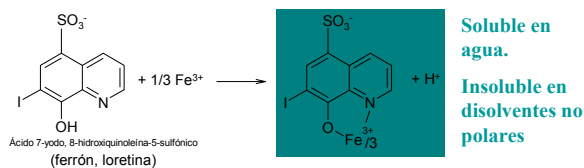
**\* Grupos selectivos**



**\* Modificación de la porción no selectiva**



**\* Modificación de la solubilidad**



## Tema 15. Sensibilidad y selectividad de las reacciones analíticas

- Sensibilidad de una reacción química.
- Reacciones catalíticas, amplificadas y sensibilizadas.
- Selectividad de las reacciones: reactivos orgánicos y grupos selectivos.
- Modificación de la selectividad: ocultación de iones.

## Sensibilidad de una reacción analítica

Expresa la cantidad o concentración mínima que se puede identificar con una determinada reacción analítica.

**Límite de identificación:** cantidad mínima de sustancia que puede reconocerse en un ensayo.

**Concentración límite:** mínima concentración de especie a la que un ensayo resulta positivo, D.

**Dilución límite:** dilución por encima de la cual un ensayo deja de ser positivo. Es el valor inverso de la concentración límite: 1/D

**Ejemplo:** La reacción de identificación del Cu(II) con cuprón ( $\alpha$ -benzoínoxima,  $H_5C_6-CH(OH)-C(=NOH)-C_6H_5$ ) posee un límite de identificación de **0,12  $\mu$ g** cuando el ensayo se lleva a cabo en papel de filtro (**0,03 mL**). Calcule la sensibilidad expresada como **D**, **pD**, **ppm** y **%**. Indíquese también el **límite de dilución**.

$$\frac{0,12 \mu\text{g}}{0,03 \text{ mL}} = \frac{1 \text{ g}}{10^6 \mu\text{g}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ g mL}^{-1} = D \quad \text{pD} = -\log(4 \cdot 10^{-6}) = 5,398 \approx 5,4$$

$$\frac{0,12 \mu\text{g}}{0,03 \text{ mL}} = 4 \text{ p.p.m.} \quad 4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{100}{100} = 4 \cdot 10^{-4} \% = 0,0004 \%$$

$$\text{Límite de dilución: } \frac{1}{D} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6} \text{ g mL}^{-1}} = 250.000 \text{ mL g}^{-1}$$

## Clasificación de las reacciones

|                | D (g/mL)            | pD    | ppm      | %            |
|----------------|---------------------|-------|----------|--------------|
| muy sensibles  | $< 10^{-5}$         | $> 5$ | $< 10$   | $< 0,001$    |
| sensibles      | $10^{-4} - 10^{-5}$ | 4 - 5 | 10 - 100 | 0,001 - 0,01 |
| poco sensibles | $> 10^{-4}$         | $< 4$ | $> 100$  | $> 0,01$     |

No siempre las reacciones más sensibles son las mejores: búsqueda de compromiso entre la sensibilidad y el fin analítico perseguido.

## Factores que afectan a la sensibilidad

### 1. Desplazamiento de la reacción: $A + R \rightarrow P$

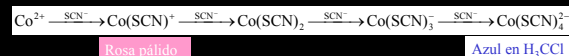


### 2. Influencia del color

### 3. Influencia de la técnica empleada

Papel de filtro > tubo de ensayo > placa de gotas

### 4. Influencia de la extracción.



Rosa pálido

Azul en  $H_2CCl$

4.a) Desplazamiento del equilibrio

4.b) Concentración de la especie:  $V_o < V_a$

4.c) Cambio y aumento del color

4.d) Separación

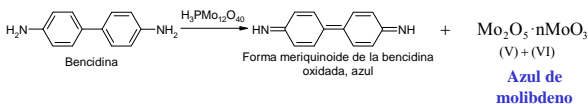
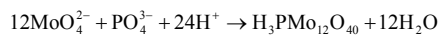
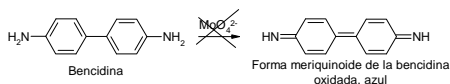
### 5. Influencia de sustancias extrañas.

Interferentes o consumidores de reactivo.

$Fe^{3+}$  con  $SCN^{-}$ .  $Hg^{2+}$  consume reactivo.

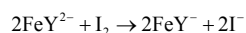
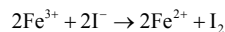
## Exaltación de la reactividad

Fenómeno por el cual un reactivo que normalmente no actúa sobre un determinado analito, pasa a hacerlo en determinadas condiciones experimentales.



## \* Modificación del poder oxidante o reductor

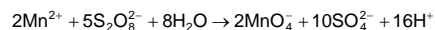
$\text{Fe}^{2+}$ : aumenta su poder reductor en presencia de complejantes del  $\text{Fe}^{3+}$  (fluoruros, tartratos, AEDT,...).



## \* Reacciones catalíticas

Mejora en la cinética de la reacción.

El catalizador no experimenta un cambio permanente.

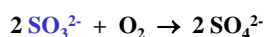


Catalizada por la  $\text{Ag}^+$

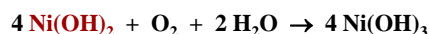
## \* Reacciones inducidas

El inductor experimenta un cambio permanente.

### Reacción inductora



### Reacción inducida



Actor:  $\text{O}_2$

Inductor:  $\text{SO}_3^{2-}$

Aceptor:  $\text{Ni(OH)}_2$

## \* Reacciones sensibilizadas

Espectrofotometría de absorción:  $A \sim \epsilon \cdot C$

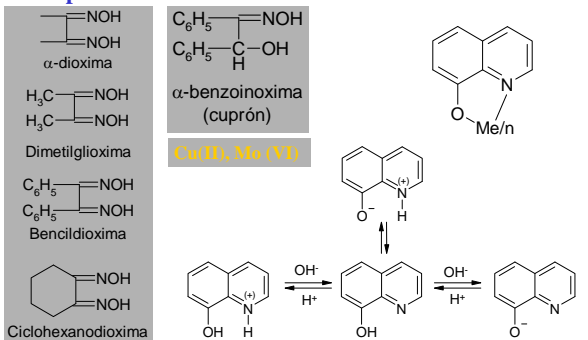


Ejemplo:  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , amarillo,  $\epsilon = 600$

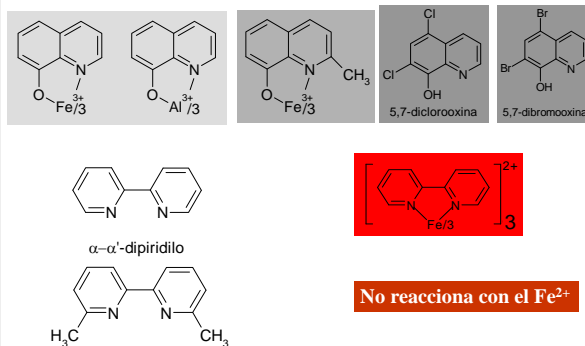
+ V(V), amarillo naranja,  $\epsilon = 2.500$

## Selectividad de las reacciones

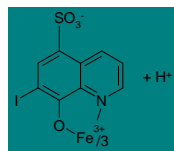
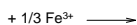
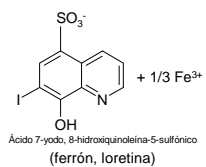
### \* Grupos selectivos



## \* Modificación de la porción no selectiva



**\* Modificación de la solubilidad**



Soluble en  
agua.

Insoluble en  
disolventes no  
polares

## Tema 16. Reactivos generales de cationes y de aniones

- Esquemas de separaciones sistemáticas de cationes
- Ventajas e inconvenientes
- Hidróxidos alcalinos
- Amoníaco
- Carbonato de sodio
- Ácido clorhídrico
- Ácido nítrico
- Ácido sulfúrico
- Ensayos de identificación de cationes y aniones más frecuentes

Separaciones sistemáticas:  
marchas analíticas

“Aplicación razonada o sistematizada de un conjunto de **REACTIVOS GENERALES** a un problema con el fin de aislar sus iones en *grupos reducidos*, de forma que puedan ser **identificados** posteriormente”

Clasificación de los cationes según la sistemática del H<sub>2</sub>S

### GRUPO PRIMERO

Reactivo: HCl

Cationes que precipitan cloruros en medio HCl diluido.

Cationes: Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> (incoloros)

AgCl, Blanco cuajoso

PbCl<sub>2</sub>, Blanco cristalino

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Blanco pulverulento y denso (calomelanos)

### GRUPO SEGUNDO

Reactivo: H<sub>2</sub>S

Cationes insolubles como sulfuros en medio ácido débil

**2A:** Cationes cuyos sulfuros no son solubles en sulfuros alcalinos o álcalis cáusticos, es decir, los no formadores de tiosales (subgrupo del cobre).

Cationes: Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>(incoloros), Cu<sup>2+</sup> (azul verdoso)  
HgS(negro), PbS(negro), Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(pardo), CdS(amarillo), CuS(negro)

**2B:** sulfuros solubles en álcalis cáusticos, o sea, los formadores de tiosales.

Cationes: As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sn<sup>2+</sup> y Sn<sup>4+</sup> (incoloros)  
AsS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Acidulando débilmente la disolución de tiosales, reprecipitan los sulfuros de los cationes en su máximo estado de oxidación.

### GRUPO TERCERO

Reactivos: NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S

Cationes que precipitan en presencia de NH<sub>4</sub>Cl con los reactivos NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>S.

**3A:** Cationes trivalentes que forman hidróxidos insolubles .

Cationes: Fe<sup>3+</sup>(amarillo rojizo), Cr<sup>3+</sup>(verde), Al<sup>3+</sup>(incoloro)

**3B:** Cationes divalentes que precipitan sulfuro.

Cationes: Ni<sup>2+</sup>(verde), Co<sup>2+</sup>(rosa), Mn<sup>2+</sup>(rosa débil),  
Zn<sup>2+</sup>(incoloro)

### GRUPO CUARTO

Reactivo: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Cationes que precipitan en presencia de sal amónica.

Cationes: Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>(incoloros)

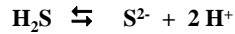
### GRUPO QUINTO

Cationes que no precipitan con ninguno de los reactivos anteriores.

Cationes: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>(incoloros)

## Ventajas de la marcha del H<sub>2</sub>S

- Al haber sido propuesta hace más de un siglo, está perfectamente estudiada y se conocen sus defectos.
- Gran insolubilidad de los sulfuros.
- Colores intensos de los sulfuros metálicos (negros, amarillos, pardos intensos)
- Facilidad de regulación de la concentración de S<sup>2-</sup> en función de la acidez:



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Inconvenientes de la marcha del H<sub>2</sub>S

- Toxicidad del sulfhídrico. Se han propuesto sustitutos que proporcionen S<sup>2-</sup> por hidrólisis (Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Dificultad de las separaciones involucradas.
- Imperfección de las separaciones y fenómenos de coprecipitación.
- Posibles procesos de oxidación del reactivo a S y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, lo que puede originar precipitados de sulfatos.
- Presencia de aniones que pueden dar lugar a la aparición de sales insolubles, sobre todo con cationes del grupo 3B.



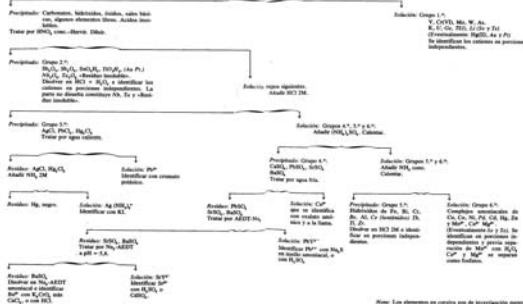
Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Esquema General de la Marcha Analítica

### Problema más Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 M a ebullición



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Esquema General de la Marcha Analítica

### Problema más Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 M a ebullición

**Precipitado:**  
Carbonatos, hidróxidos, óxidos, sales básicas, algunos elementos libres. Ácidos insolubles.

**Solución:**  
Grupo 1.º:  
V, Cr(VI), Mo, W, As.  
K, U, Ge, Th(I), Li (Se y Te)  
(Eventualmente: Hg(II), Au y Pt)  
Se identifican los cationes en porciones independientes.



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Esquema General de la Marcha Analítica

**Precipitado:** Carbonatos, hidróxidos, óxidos, sales básicas, algunos elementos libres. Ácidos insolubles.  
Tratar por HNO<sub>3</sub> conc. - Hervir. Diluir.

**Precipitado:** Grupo 2.º:  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> (Au Pt.)  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = Residuo insoluble.  
Disolver en HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e identificar los cationes en porciones independientes. La parte no disuelta constituye Nb, Ta y «Residuo insoluble».

**Solución:** grupos siguientes.  
Añadir HCl 2M.



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Esquema General de la Marcha Analítica

**Solución:** grupos siguientes  
Añadir HCl 2M.

**Precipitado:**  
Grupo 3.º:  
AgCl, PbCl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Tratar por agua caliente.

**Solución:** Grupos 4.º, 5.º y 6.º:  
Añadir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Calentar.



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Esquema General de la Marcha Analítica

**Solución:** Grupos 4.º, 5.º y 6.º:  
Añadir  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Calentar.

**Precipitado:** Grupo 4.º:  
 $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  
 $\text{BaSO}_4$   
Tratar por agua fría.

**Solución:** Grupos 5.º y 6.º:  
Añadir  $\text{NH}_3$  conc.  
Calentar.

## Esquema General de la Marcha Analítica

**Solución:** Grupos 5.º y 6.º:  
Añadir  $\text{NH}_3$  conc.  
Calentar.

**Precipitado:** Grupo 5.º:  
Hidróxidos de Fe, Bi, Cr,  
Be, Al, Ce (lantánidos) Th,  
Ti, Zr.  
Disolver en HCl 2M e identi-  
ficar en porciones indepen-  
dientes.

**Solución:** Grupo 6.º:  
Complejos amoniacales de  
Cu, Co, Ni, Pd, Cd, Hg, Zn  
y  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .  
(Eventualmente Se y Te). Se  
identifican en porciones in-  
dependientes y previa sepa-  
ración de  $\text{Mn}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$   
 $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se separan  
como fosfatos.

## Clasificación de los cationes según la sistemática del $\text{Na}_2\text{CO}_3$

### GRUPO PRIMERO o soluble en carbonato sódico

**Reactivo:**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Cationes que no precipitan con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M a ebullición, bien porque forman carbonatos solubles o iones complejos, o porque originen aniones estables en la alcalinidad proporcionada por el carbonato, o porque no les pasa nada.

**Cationes:** W(VI), V(V),  $\text{K}^+$ , As(III), As(V) (incolores)  
Cr(VI) (amarillo)

De investigación menos frecuente:

**Cationes:** U(VI) (amarillo claro), Ce(IV), Au(III), Pt(IV),  $\text{Li}^+$ ,  
Se(IV), Se(VI), Te(IV), Te(VI), Tl<sup>+</sup>.

Eventualmente: Hg(II), Au y Pt

### GRUPO SEGUNDO o insoluble en ácido nítrico

**Reactivo:**  $\text{HNO}_3$

Cationes cuyo precipitado con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M a ebullición, es insoluble en  $\text{HNO}_3$  o se insolubiliza por la acción de este reactivo.

**Cationes:** Sb(III), Sb(V), Sn(IV)

De investigación menos frecuente:  $\text{Ti}^{4+}$ .

### GRUPO TERCERO o de los cloruros

**Reactivo:** HCl

Cationes que precipitan con HCl diluido

**Cationes:**  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (parcialmente),  $\text{Hg}_2^{2+}$

Coincide con el Grupo Primero de la marcha del  $\text{H}_2\text{S}$

### GRUPO CUARTO o de los sulfatos

**Reactivo:**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Constituido por los que precipitan sulfatos con el sulfato amónico.

**Cationes:**  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (parcialmente, sólo si existe en gran cantidad) y  $\text{Pb}^{2+}$  (parcialmente)

### GRUPO QUINTO o de los hidróxidos

**Reactivo:**  $\text{NH}_4\text{OH}$ -  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Formado por los que precipitan hidróxidos con  $\text{NH}_4\text{OH}$  en presencia de sales amónicas solubles.

**Cationes:**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$

Menos frecuentes:  $\text{Be}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$

### GRUPO SEXTO o de los complejos amoniacales

**Reactivo:**  $\text{NH}_4\text{OH}$ -  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Formado por aquellos cationes que forman complejos amoniacales o que no precipitan con el amoníaco en presencia de sales amónicas solubles.

**Cationes:**

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (complejos amoniacales)  
 $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (no rebasan el Ps)

El catión  $\text{NH}_4^+$ , se identifica directamente del problema.



## Ventajas de la marcha del $\text{Na}_2\text{CO}_3$

- Eliminación previa de los aniones, pues no precipitan con el carbonato sódico.
- Permite la identificación sencilla de iones como W y U, que en la sistemática del sulfhídrico son difíciles de identificar.
- Puede identificar el número de oxidación de algunos iones.
- Puede aplicarse a problemas precipitados.
- Da una idea de la concentración de los problemas.
- No se utilizan gases tóxicos.
- Es rápida de llevar a cabo.



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Arias

www.unav.es

## Inconvenientes de la marcha del $\text{Na}_2\text{CO}_3$

- El Grupo Primero es muy numeroso, y alguno de sus iones aparecen en otros grupos, lo que conlleva duplicación de ensayos.
- Sólo puede aplicarse a problemas exentos de materia orgánica (pueden estar presentes oxalatos y acetatos).
- Pueden darse cambios en el número de oxidación en el transcurso de ciertas separaciones
- El problema ha de estar inicialmente ácido; si no lo está, se acidula con  $\text{HNO}_3$  2M: esto es preciso para destruir los complejos con  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ .





Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Arias

www.unav.es

## Hidróxidos alcalinos

Son electrolitos fuertes y muy solubles que proporcionan gran concentración de  $\text{OH}^-$  a las disoluciones.

1. Cationes que precipitan **hidróxidos estables** (insolubles en exceso de álcali):  
 $\text{Me}^{n+} + n \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_n$
2. Cationes que forman **hidróxidos anfóteros** (incluidos los cationes ácidos que tienen tendencia a formar oxocomplejos).
3. Cationes que forman directamente el **óxido metálico** (cationes de metales más o menos nobles):  
  $\text{Ag}_2\text{O}$  (pardo negruzco);   $\text{HgO}$  (amarillo)
4. Cationes **muy ácidos**. O bien no precipitan por estar formando oxoaniones solubles en medio ácido, o precipitan ligeramente en medio ácido, disolviéndose con facilidad en medio poco ácido o alcalino.
5. Cationes que **no precipitan**. Cationes neutros o poco ácidos, excepto en concentraciones elevadas, en que pueden precipitar parcialmente, especialmente el calcio.



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Arias

www.unav.es

## Comportamiento de los cationes frente al $\text{NaOH}$

### GRUPO PRIMERO

- $\text{K}^+$ : estable.
- Todos los demás poseen elevada q/r y forman los oxoaniones correspondientes:  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Arias

www.unav.es

## Comportamiento de los cationes frente al $\text{NaOH}$

### GRUPO SEGUNDO

- $\text{Sn}^{2+}$ :  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Sn}(\text{OH})_3^- \rightarrow 2\text{Sn}(\text{OH})_3^- \left\{ \begin{array}{l} \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} \\ \text{Sn}^0 \end{array} \right.$   
blanco
- $\text{Sn}^{4+}$ : mayor q/r y se disolverá más fácilmente:  
 $\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$
- $\text{Sb(III)}$ :  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$   
blanco
- $\text{Sb(V)}$ : precipita, en principio, sales básicas blancas, de composición variables, que -finalmente- originan ácido ortoantimónico, blanco amorfo, que es soluble en exceso de álcali:  
 $\text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_3\text{SbO}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_6^-$







Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Arias

www.unav.es

## Comportamiento de los cationes frente al $\text{NaOH}$

### GRUPO TERCERO

- $\text{Ag}^+$ : precipita directamente el óxido  $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
pardo grisáceo
- $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{PbO}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$   
blanco  
- $\text{Hg}_2^{2+}$ :  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
negro  $\text{Hg}_2\text{O} \xrightarrow{\text{dismutación}} \text{HgO} + \text{Hg}^0$   
negro  



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Arias

www.unav.es

## Comportamiento de los cationes frente al NaOH

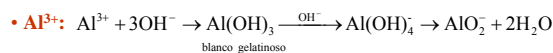
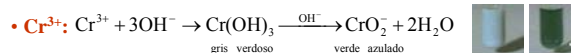
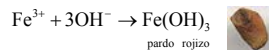
### GRUPO CUARTO

- $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ : cationes poco ácidos que forman bases fuertes totalmente disociadas.

## Comportamiento de los cationes frente al NaOH









### GRUPO QUINTO

- $\text{Fe}^{3+}$ : precipitado gelatinoso que, a diferencia de los hidróxidos de Al y Cr, no es soluble en exceso de reactivo.



## Comportamiento de los cationes frente al NaOH

### GRUPO SEXTO

- $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{exceso}} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$   
azul      negro 
- $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2\text{CoOH} \xrightarrow{\Delta T, \text{OH}^-} \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NO}_2^-$   
azul      rosa 
- $\text{Ni}^{2+}$ :  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$   
verde claro 
- $\text{Zn}^{2+}$ :  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$   
blanco 
- $\text{Cd}^{2+}$ :  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$   
blanco 
- $\text{Mg}^{2+}$ :  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$   
blanco 
- $\text{Mn}^{2+}$ :  $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2; 2\text{Mn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{O}_2, \text{alcal}} \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
blanco      negro 
- $\text{Hg}_2^{2+}$ :  $2\text{HgCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{OCl}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$   
pardo   
 $\text{Hg}_2\text{OCl}_2 \xrightarrow{2\text{OH}^-} 2\text{HgO} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$   
amarillo 

## Comportamiento de los cationes frente al $\text{NH}_3$



### GRUPO PRIMERO

- $\text{K}^+$ : estable.

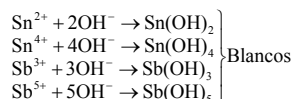
Todos los demás poseen elevada q/r y forman los oxoaniones correspondientes, si bien con más dificultad que con el NaOH:



## Comportamiento de los cationes frente al $\text{NH}_3$

### GRUPO SEGUNDO

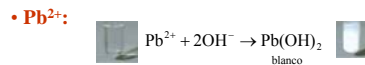
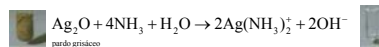
Todos ellos precipitan los respectivos hidróxidos blancos, insolubles en exceso de reactivo:



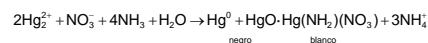
## Comportamiento de los cationes frente al $\text{NH}_3$

### GRUPO TERCERO

- $\text{Ag}^+$ : inicialmente precipita el hidróxido blanco de AgOH, que pasa a  $\text{Ag}_2\text{O}$  y se solubiliza en exceso de reactivo:



- $\text{Hg}_2^{2+}$ : precipitado grisáceo de una mezcla de  $\text{Hg}^0$  y una sal amido mercuríca.



El  $\text{Hg}_2^{2+}$  sólo origina la sal amido mercuríca dando el color blanco.

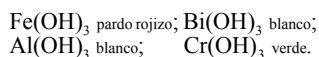
## Comportamiento de los cationes frente al NH<sub>3</sub>

### GRUPO CUARTO

- **Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>**: cationes poco ácidos que forman bases fuertes totalmente disociadas. No se complejan.

### GRUPO QUINTO

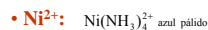
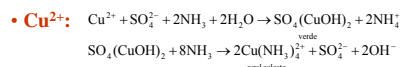
- **Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>**: precipitan los hidróxidos correspondientes que no se redissuelven.



El Cr tiende a formar el complejo amoniacal **Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>** (malva); basta calentar para destruirlo y precipitar el hidróxido. Si pasase al Grupo Sexto induciría a error pues se identifica igual que el Co.

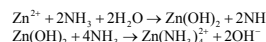
## Comportamiento de los cationes frente al NH<sub>3</sub>

### GRUPO SEXTO



- **Co<sup>2+</sup>**:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  amarillo pardo. No muy estable; si la concentración de Co es elevada, se forma el hidróxido. El complejo puede oxidarse con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> originando un complejo mucho más estable que no se destruye por acción de la sosa.

- **Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>**: en ausencia de gran exceso de sal amónica pueden precipitar inicialmente los hidróxidos blancos, que acaban disolviéndose en exceso de amoníaco, formando los complejos amoniacales incoloros.



## Comportamiento de los cationes frente al NH<sub>3</sub>

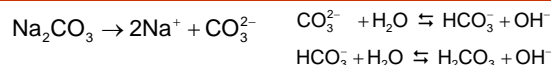
### GRUPO SEXTO

- **Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>**: en ausencia de sales amónicas precipitan el Mg(OH)<sub>2</sub> (aunque no totalmente) y el Mn(OH)<sub>2</sub>, blancos.

Si existen dichas sales amónicas no se alcanzan los Ps y no hay precipitados.

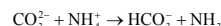


## El Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como reactivo general de cationes



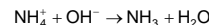
La mayoría de los bicarbonatos son solubles.

Además, su concentración se ve incrementada por la presencia del catión amonio:



El NH<sub>3</sub> podría formar complejos amoniacales solubles.

El NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, disminuye la basicidad y puede impedir la precipitación de ciertos hidróxidos:



## El Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como reactivo general de cationes

Una **ebullición persistente**, transforma el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en NH<sub>3</sub>, que se evapora (y sirve para su identificación), y también favorece la eliminación de bicarbonatos:  $2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



Variaciones en el pH:  $\text{As}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 2\text{H}^+$ , lo que hace preciso una reposición continua de la basicidad, añadiendo más carbonato sódico.

Alteraciones de los potenciales red-ox y cambios en el estado de oxidación de algunos cationes:  $2\text{Bi}^{3+} + \text{Sn(OH)}_3^- + 9\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Bi}^0 + 3\text{Sn(OH)}_2^-$

Solubilización de algunos hidróxidos anfóteros, que pasarán a l Grupo Primero:  $\text{Al(OH)}_3, \text{Sb(OH)}_3$ .

## Comportamiento de los cationes frente al Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### GRUPO PRIMERO

- **K<sup>+</sup>**: estable

El resto, debido a la elevada q/r, van a formar distintos oxoaniones incoloros, excepto el cromato (amarillo).

- **As(III), (V)**:  $\text{AsO}_2^-; \text{AsO}_4^{3-}$

El poder reductor del As(III) se ve exaltado en medio básico y si coexistiese con Hg<sup>2+</sup>(I, SCN<sup>-</sup>) o con Cu<sup>2+</sup>, sería capaz de reducirlos a Hg<sup>0</sup> (negro) y Cu<sub>2</sub>O (rojo).

- **Mo(VI)**:  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; **V(V)**:  $\text{VO}_3^-$ ; **W(VI)**:  $\text{WO}_4^{2-}$

- **Cr(VI)**:  $\text{CrO}_4^{2-}$  (AMARILLO);  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



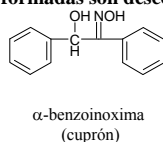
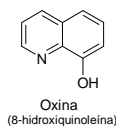
## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Primero

### VANADIO: $\text{VO}_3^-$

A) Precipitado verde amarillento con la **oxina**, extraíble en  $\text{H}_3\text{CCl}$ , dando a la fase orgánica un color que va del **rosa violáceo al rojo burdeos** en función de la concentración de V.

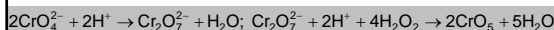
B) Precipitado amarillo con el **cuprón** en medio ácido fuerte.

En ambos casos, las especies químicas formadas son desconocidas.



### CROMO: $\text{CrO}_4^{2-}$

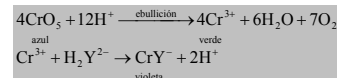
A) Formación de un complejo violeta con el **AEDT**.



amarillo

naranja

azul fugaz, soluble en éter

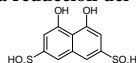


**Interferencias:** El V(V) forma isopoliácidos en medio ácido, también de color naranja, y al tratar con  $\text{H}_2\text{O}_2$  origina ácidos pervanádicos de color rojo oscuro que impiden apreciar el color azul del  $\text{CrO}_5$ .

**Alternativa:** Una vez añadido el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , si se hierve persistentemente el V(V) se reduce a V(IV) y el complejo pasa a ser azul claro. Al añadir AEDT, el azul se intensifica, pero el violeta del  $\text{CrY}^-$  se puede apreciar en presencia de cinco veces más de V.

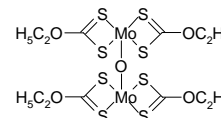
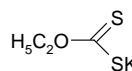
Además, en presencia de éter, el  $\text{CrO}_5$  se extrae a fase orgánica, en tanto que el compuesto de V(V) permanece en disolución acuosa, apreciándose el color azul en fase orgánica y el color rojo en fase acuosa.

B) Obtención de color **rojo pardusco** al reaccionar con el **ácido cromotrópico (1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico)**. El quimismo es desconocido, pero parece involucrar la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y la formación de un complejo.



### MOLIBDENO: $\text{MoO}_4^{2-}$

A) Precipitado (entre **rosa** y **púrpura**) con el **etilxantogenato de potasio** en medio ácido, que parece indicar la reducción del Mo(VI) a Mo(V).



B) Formación del compuesto soluble **Mo(SCN)<sub>5</sub>**, **rojo intenso**, por la acción del **Sn(II)** en presencia de **KSCN**.

**Interferencia:** El W(VI), después de un cierto tiempo -y calentando-, puede llegar a originar un color azul.

### VOLFRAMIO: $\text{WO}_4^{2-}$

A) Reducción con **Al<sup>0</sup>**, en medio ácido, para formar un color o precipitado azul oscuro, probablemente de  $\text{W}_2\text{O}_5$  (azul de volframio). **Muchas interferencias.**

B) Precipitado de color **pardo** con la **oxina** en medio ácido fuerte, por formación de un éter de la oxina y el ácido pirovolfrámico.

### ARSÉNICO(V): $\text{AsO}_4^{3-}$

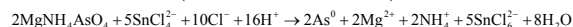
A) Formación de un precipitado blanco cristalino de arseniato amónico magnésico, al reaccionar con **mixtura magnésiana** ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , en  $\text{NH}_3$ )



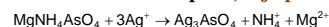
**El arsenito no da esta reacción.**

En el precipitado, el As se reconoce mediante dos ensayos:

A) Reducción a **As<sup>0</sup>**, pardo negruzco, con **SnCl<sub>2</sub>** en medio clorhídrico fuerte (reacción de Bettendorff).



B) Transformación en arseniato de plata, **rojo pardo**.



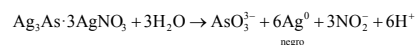
blanco

rojo pardo

### ARSÉNICO (III): $\text{AsO}_3^{3-}$

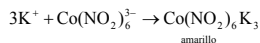
A) Oxidación con **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** a As(V) y posterior reconocimiento de éste.

B) Reducción a **arsina**, en medio ácido diluido, con **Al<sup>0</sup>**, e identificación de ésta con **AgNO<sub>3</sub>** con el que forma un compuesto amarillo, que se hidroliza dando **Ag<sup>0</sup>** negro (ensayo de Fleitmann).



## POTASIO: K<sup>+</sup>

### A) Precipitado amarillo con cobaltonitrito sódico.



Si hay gran cantidad de Na<sup>+</sup>, o se añade un exceso de reactivo, precipita la sal mixta  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{NaK}_2$

## URANIO (VI): UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (uranilo)

El U(VI) se encuentra en el grupo I formando  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ , amarillo muy claro.

### A) Precipitado pardo rojizo con la oxina, en medio amoniacal, por formación de un éster del reactivo y del ácido uránico al que se atribuye la fórmula: $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{UO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$

**Interferencias:** El Mo(VI), W(VI) y V(V) producen, en idénticas circunstancias, un color amarillo, pero ninguno de ellos precipita.

**Alternativa:** El AEDT evita estas perturbaciones, pero disminuye la sensibilidad.

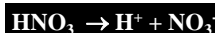


Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Alonso

www.unav.es

## El HNO<sub>3</sub> como reactivo general de cationes



- Miscible en agua en todas las proporciones
- Casi todas sus sales son solubles en agua
- Se hidrolizan los nitratos de cationes muy ácidos que pueden precipitar sales básicas:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_3^- + \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + 2\text{H}^+$
- Se descompone lentamente a T<sup>a</sup> ambiente, y rápidamente en caliente:  $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$
- Nítrico fumante: NO<sub>2</sub> disuelto en HNO<sub>3</sub>. Reactividad superior
- Poca tendencia a formar complejos
- Puede actuar como:

ÁCIDO

OXIDANTE

PRECIPITANTE



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Alonso

www.unav.es

## A) El HNO<sub>3</sub> como ácido

- Al estar totalmente disociado, aporta acidez a las disoluciones.
- Se usa en reacciones de neutralización, y como disolvente de hidróxidos, sales básicas y carbonatos básicos.

## B) El HNO<sub>3</sub> como oxidante

Sus disoluciones son de las más utilizadas como oxidantes

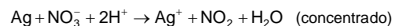
- Su carácter oxidante depende de:
  - su concentración
  - naturaleza de la sustancia sobre la que actúa
- Si está diluido suele reducirse a NO
- Si está concentrado y actúa sobre metales nobles y seminobles pasa a NO<sub>2</sub>



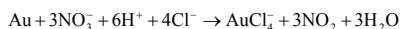
Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Alonso

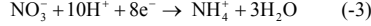
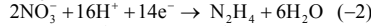
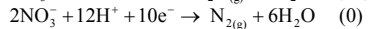
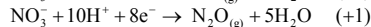
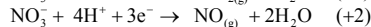
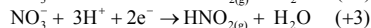
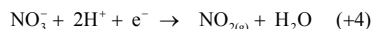
www.unav.es



- Disuelve casi todos los metales excepto el Au y Pt, que se disuelven en Agua Regia ( $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{ClNO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ):



- Productos de reducción con grados de oxidación del +4 al -3:



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Alonso

www.unav.es

## C) El HNO<sub>3</sub> como precipitante

En su capacidad precipitante se basa la separación del grupo II, consiguiendo una separación prácticamente cuantitativa del antimonio y del estaño, que precipitan como ácidos blancos:

- ortoantimónico  $\text{SbO}_4\text{H}_3$
- ortoantimonioso  $\text{SbO}_3\text{H}_3$
- metaestánnico  $\text{SnO}_3\text{H}_2$
- metatitánico  $\text{TiO}_3\text{H}_2$
- También precipitan:  
 $\text{WO}_3$  (pardo),  $\text{Mo}_2\text{O}_6$  (amarillo),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (pardo),  $\text{SiO}_2$  (blanco)
- Los nitratos de Ca, Ba, Sr y Pb son insolubles en HNO<sub>3</sub> concentrado, pero se solubilizan en HNO<sub>3</sub> diluido.



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Alonso

www.unav.es

## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Segundo

### Precipitado: Grupo 2.º:



Disolver en HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e identificar los cationes en porciones independientes. La parte no disuelta constituye Nb, Ta y «Residuo insoluble».



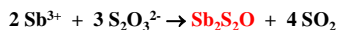
Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Alonso

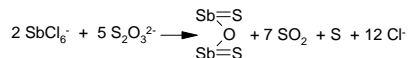
www.unav.es

**ANTIMONIO:**

A) Precipitado **rojo** del oxisulfuro de antimonio, por tratamiento con **tiosulfato sódico** en medio ligeramente ácido y en presencia de Na<sub>2</sub>-AEDT.

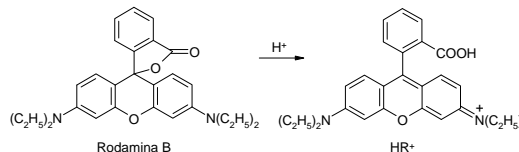
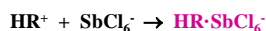


Si el **Sb** es **pentavalente**, es reducido a **Sb<sup>3+</sup>** por el **tiosulfato**, precipitando -además- **S<sup>0</sup>** (amarillo) que no perturba.



**ANTIMONIO:**

B) El complejo **SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>**, voluminoso, reacciona con el catión que forma la **Rodamina B** (tetraetilrodamina) al protonarse en medios muy ácidos, **HR<sup>+</sup>**, dando un **precipitado violeta**, tan fino que semeja una solución.



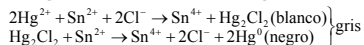
**ESTAÑO:**

A) Ensayo de luminiscencia. Todos los compuestos de Sn, sólidos o disueltos, cuando son tratados con **HCl concentrado y Zn<sup>0</sup>** producen en la llama del mechero una **luminiscencia azul** muy característica. Parece ser debida a la reacción:



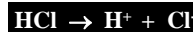
B) El **Sn<sup>4+</sup>** carece de reactivos específicos, por lo que se reduce a **Sn<sup>2+</sup>** mediante **Fe<sup>0</sup>** o **Al<sup>0</sup>** en polvo (no con **Zn<sup>0</sup>** que lo reduciría a **Sn<sup>0</sup>**). El **Sn<sup>2+</sup>** se identifica mediante ensayos basados en sus propiedades redox.

- Precipitación con **Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** para originar **Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (blanco) o **Hg<sup>0</sup>** (negro) o mezcla de ambos (gris)



**El HCl como reactivo general de cationes**

Ácido fuerte, NO OXIDANTE, totalmente disociado en disolución acuosa.

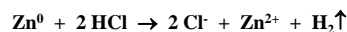


El ácido clorhídrico puede actuar como:

- A) **ÁCIDO**                      B) **PRECIPITANTE**
- C) **REDUCTOR**                D) **COMPLEJANTE**

**A) ÁCIDO**

El HCl puede actuar como ácido gracias a la gran concentración de iones **H<sup>+</sup>** que proporciona. Se utiliza en reacciones de neutralización, destrucción de complejos aminados, hidroxilados, cianurados, y alcalinos en general. También se usa en la disolución de muestras metálicas:



**B) PRECIPITANTE**

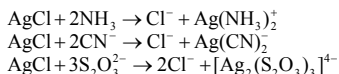
Como reactivo general de cationes, su aplicación **más importante** es como **precipitante** de cloruros insolubles. El ión **Cl<sup>-</sup>** precipita cloruros insolubles de color **blanco** con los cationes **Ag<sup>+</sup>**, **Pb<sup>2+</sup>**, **Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>** y **Tl<sup>+</sup>**:



**PbCl<sub>2</sub>** y **TlCl** son bastante solubles, especialmente en caliente.

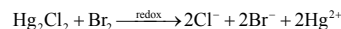
**AgCl** y **Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** son muy insolubles y no se disuelven en caliente.

El **AgCl** se disolverá en todos aquellos reactivos que formen complejos estables con la plata: **NH<sub>3</sub>**, **CN<sup>-</sup>**, **S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>**:

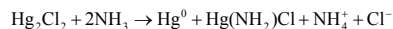


**B) PRECIPITANTE**

- El **Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** se disuelve en agua regia y en agua de bromo:

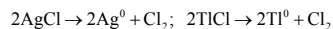


- En medio amoniacal sufre dismutación, que es la base para su identificación:



- El **PbCl<sub>2</sub>**, además de ser soluble en agua caliente, es soluble en exceso de **Cl<sup>-</sup>** y de otros complejantes, como acetatos y AEDT.

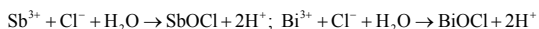
- **AgCl** y **TlCl** son fotosensibles y pardean a la luz, debido a su descomposición fotoquímica:





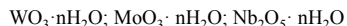
## B) PRECIPITANTE

La adición de  $\text{Cl}^-$  puede originar la precipitación de cloruros básicos de cationes bastante ácidos, como Bi(III), Sb(III), Sn(II), de los que los más importantes son los de bismuto y antimonio:



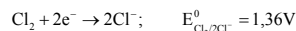
Estos precipitados son, lógicamente, solubles en exceso de reactivo.

Los  $\text{H}^+$  liberados por el HCl, especialmente en elevadas concentraciones, pueden precipitar óxidos o ácidos a partir de los aniones producidos por estados de oxidación muy ácidos, todos ellos blancos:



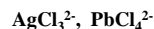
## C) REDUCTOR

La utilización del HCl como reductor es importante para aquellos sistemas con  $E^0$  superior a él.



## D) COMPLEJANTE

El  $\text{Cl}^-$  puede formar complejos generalmente poco estables:



Así mismo, el Au y el Pt también forman complejos (que son los que se forman en la disolución con agua regia):  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$

Otros complejos importantes:

Tl(III), Cd(II), Cu(I), Hg(II), Sb(III y V), Sn(II y IV), Fe(III), Bi(III), As(III)

## Condiciones de utilización

Las concentraciones usuales son:

- 2M como reactivo de precipitación
- 1:1 como disolvente
- concentrado y como agua regia, para el ataque de sustancias poco solubles.

## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Tercero

**Precipitado:** Grupo 3.<sup>o</sup>:  
 $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   
Tratar por agua caliente.

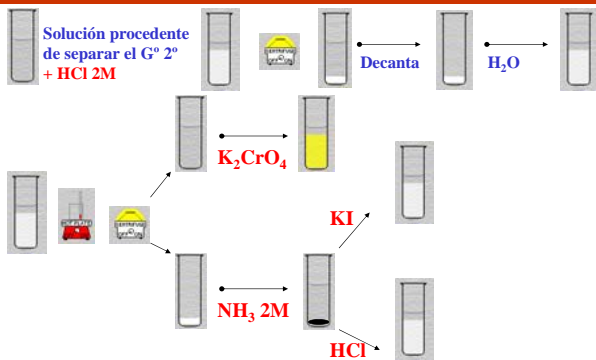
**Residuo:**  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   
Añadir  $\text{NH}_3$  2M

**Solución:**  $\text{Pb}^{2+}$   
Identificar con cromato potásico.

**Residuo:** Hg, negro.

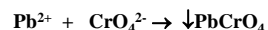
**Solución:**  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$   
Identificar con KI.

## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Tercero

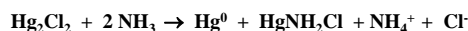


## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Tercero

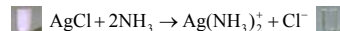
### PLOMO:



### MERCURIO: al solubilizarse en amoníaco sufre dismutación:



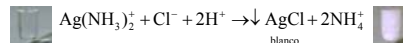
### PLATA:



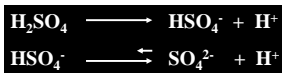
A) Con KI:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{I}^- \rightarrow \downarrow \text{AgI} + \text{NH}_3$   
amarillo pálido



B) Con HCl 2M, reprecipita el AgCl:



## El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reactivo general de cationes



Puede actuar como:

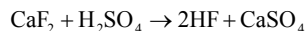
- A) **ÁCIDO**                      B) **DISGREGANTE**  
C) **OXIDANTE**                D) **PRECIPITANTE**

### A) **ÁCIDO**

Tiene exactamente los mismos usos descritos para el HCl

### B) **DISGREGANTE**

Se utiliza concentrado. Es un disgregante importante del CaF<sub>2</sub>



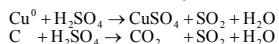
### Recordatorio:

En un sentido restringido, bajo el nombre de **DISOLUCIÓN** se engloban solamente aquellos procesos en que interviene un disolvente líquido, generalmente en disolución acuosa, a temperaturas inferiores a 100 °C.

Por el contrario, se denomina **DISGREGACIÓN** a aquellos procesos que tienen lugar a temperatura más elevada, generalmente por la acción de sólidos fundidos, aunque también se incluyen bajo este nombre procesos con sustancias que son líquidas o gaseosas a la temperatura ordinaria.

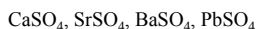
### C) **OXIDANTE**

Es un oxidante moderado y hay que utilizarlo frente a reductores enérgicos. A tal fin se usa concentrado y caliente, reduciéndose a SO<sub>2</sub>.



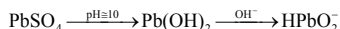
### D) **PRECIPITANTE**

Puede formar tanto sulfatos neutros como ácidos (bisulfatos). Todos los sulfatos corrientes son solubles en H<sub>2</sub>O, excepto los que origina con Pb<sup>2+</sup> y alcalinotérreos, todos ellos blancos:



CaSO<sub>4</sub> es el más soluble. Se disuelve en agua fría. Su precipitación se hace completa operando en medio hidroalcohólico.

También son relativamente insolubles Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pero son prácticamente solubles por dilución.



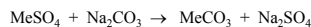
## El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reactivo general de cationes

- Los iones Zr<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup> y La<sup>3+</sup> forman precipitados blancos de sulfatos dobles en presencia de K<sup>+</sup>: Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Al igual que en el HCl, los H<sup>+</sup> que libera pueden precipitar los mismos óxidos allí indicados: WO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O; MoO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O

### Solubilidad de los sulfatos

Todos los sulfatos aumentan su solubilidad en medios muy ácidos debido a la protonación del ión sulfato. Sin embargo la disolución resultante es poco útil, pues vuelve a precipitar al diluir.

Un método efectivo es la disgregación por fusión con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



El fundido (MeCO<sub>3</sub>) se extrae con agua caliente para eliminar los sulfatos y el residuo se trata con ácido acético que disuelve al carbonato por protonación del anión básico.

## El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reactivo general de cationes

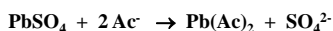
### Solubilidad selectiva de los sulfatos del grupo IV

Pueden disolverse selectivamente en AEDT gracias a la diferente estabilidad de los sulfatos y de los quelatos respectivos.

PbSO<sub>4</sub>: se solubiliza a pH ≈ 2

SrSO<sub>4</sub>: se solubiliza a pH ≈ 6

BaSO<sub>4</sub>: no se disuelve hasta pH ≈ 10



## El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reactivo general de cationes

### Condiciones de utilización

Las concentraciones usuales del reactivo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son:

- 1M como reactivo precipitante de alcalinotérreos y del plomo.
- K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturado como precipitante de Zr, Th, Ce y La
- concentrado como reactivo de ataque para disolver algunos metales y aleaciones, y como disgregante ácido.

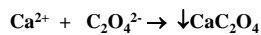
Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Cuarto

**Precipitado:** Grupo 4.º:  
CaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>  
BaSO<sub>4</sub>  
Tratar por agua fría.

**Residuo:** PbSO<sub>4</sub>,  
SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>  
Tratar por AEDT-Na<sub>2</sub>

**Solución:** Ca<sup>2+</sup>  
que se identifica  
con oxalato amó-  
nico y a la llama.

**CALCIO:**



Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Cuarto

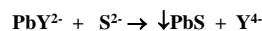
**Residuo:** PbSO<sub>4</sub>,  
SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>  
Tratar por AEDT-Na<sub>2</sub>

**Residuo:** SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>  
Tratar por Na<sub>2</sub>-AEDT  
a pH = 5,6.

**Solución:** PbY<sup>2-</sup>  
Identificar Pb<sup>2+</sup> con Na<sub>2</sub>S  
en medio amoniacal, o  
con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**PLOMO:** pH = 2

A) Precipitado negro al reaccionar con Na<sub>2</sub>S:



B) Destrucción del complejo por adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y  
reprecipitación del sulfato blanco:



Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Cuarto

**Residuo:** SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>  
Tratar por Na<sub>2</sub>-AEDT  
a pH = 5,6.

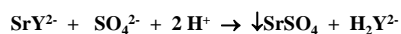
**Residuo:** BaSO<sub>4</sub>  
Disolver en Na<sub>2</sub>-AEDT  
amoniacal e identificar  
Ba<sup>2+</sup> con K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> más  
CaCl<sub>2</sub>, o con HCl.

**Solución:** SrY<sup>2-</sup>  
Identificar Sr<sup>2+</sup>  
con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o  
CdSO<sub>4</sub>.

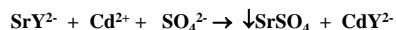
Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Cuarto

**ESTRONCIO:** pH = 6

A) Destrucción del complejo por adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y  
reprecipitación del sulfato blanco:



B) Desplazamiento del Sr<sup>2+</sup> de su complejo por adición de CdSO<sub>4</sub>:



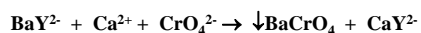
Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Cuarto

**BARIO:** pH = 10

A) Destrucción del complejo por acidulación con HCl y  
reprecipitación del sulfato blanco:



B) Desplazamiento del complejo por disolución de CaCl<sub>2</sub> en  
presencia de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> que precipita el cromato de bario:



**Solución:** Grupos 5.º y 6.º:  
Añadir NH<sub>3</sub> conc.  
Calentar.

**Precipitado:** Grupo 5.º:  
Hidróxidos de Fe, Bi, Cr,  
Be, Al, Ce (lantánidos) Th,  
Ti, Zr.  
Disolver en HCl 2M e identi-  
ficar en porciones indepen-  
dientes.

**Solución:** Grupo 6.º:  
Complejos amoniacales de  
Cu, Co, Ni, Pd, Cd, Hg, Zn  
y Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup>.  
(Eventualmente Se y Te). Se  
identifican en porciones in-  
dependientes y previa sepa-  
ración de Mn<sup>2+</sup> con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> se separan  
como fosfatos.



Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

**Mn<sup>2+</sup>**

**Mn<sup>2+</sup> + NH<sub>3</sub> dil. + S<sup>2-</sup>**

$$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-}$$

**MnS centrifugado**

**MnS redisoluto en HNO<sub>3</sub>**

Dr. J.M. Fernández Álvarez Universidad de Navarra

Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

**COBRE:**

A) El color azul intenso que proporciona a la disolución amoniacal del grupo VI es suficiente prueba de su existencia, excepto en el caso de coexistir con el Ni, cuyo complejo amoniacal también es azul (aunque más pálido).

B) Con el cuprón ( $\alpha$ -benzoinoxima) forma un precipitado verde de estructura polimérica.

$\alpha$ -benzoinoxima

$$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{S}$$

$$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-}$$

$$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_3 + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

**Cu<sup>2+</sup> Cu<sup>2+</sup> (NH<sub>3</sub> dil.) CuS**

un Universidad de Navarra Química Analítica Dr. J. M. Fernández Álvarez www.unav.es

Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

**COBALTO:**

A) Formación del complejo violeta con el AEDT

$$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} \xrightarrow{\text{AEDT}} \text{CoY}(\text{OH})^{2-} \xrightarrow{\text{ebullición}} \text{CoY}^-$$

amarillo rojizo      rojo violáceo      azul      violeta

B) Formación de complejos con el SCN<sup>-</sup>, que forman pares iónicos con el NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, extraíbles en disolventes orgánicos dando color azul.

$$\text{Co}(\text{SCN})_3^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Co}(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4^+$$

azul

un Universidad de Navarra Química Analítica Dr. J. M. Fernández Álvarez www.unav.es

Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

**NÍQUEL:**

Formación del quelato rojo rosado con la dimetil glioxima.

un Universidad de Navarra Química Analítica Dr. J. M. Fernández Álvarez www.unav.es

Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

**MERCURIO(II):**

En el grupo VI se encuentra formando complejos aminados incoloros. Pasa al grupo I cuando está formando complejos estables con Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, en los que el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no puede precipitar el catión.

A) Precipitación del Hg<sup>0</sup> (negro) por acción del Sn(II) en medio alcalino (estannito).

$$\text{Hg}^{2+} + \text{SnO}_2^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{SnO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

negro

B) Reacción con el CuI para originar una sal mixta, cuyo color se intensifica en función de la concentración de Hg.

$$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CuI} \rightarrow \text{Cu}_2\text{HgI}_4 + 2\text{Cu}^+$$

amarillo rojizo al rojo naranja

un Universidad de Navarra Química Analítica Dr. J. M. Fernández Álvarez www.unav.es

Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

**CADMIO:**

Carece de buenos reactivos especiales.

Su identificación se basa en la precipitación con S<sup>2-</sup>.

**Interferencias:** El S<sup>2-</sup> precipita con los otros cationes del grupo VI sulfuros negros.

**Alternativa:** Se recurre a reacciones de enmascaramiento:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cd(II)} \\ \text{Cu(II)} \\ \text{Co(II)} \\ \text{Ni(II)} \\ \text{Hg(II)} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{CN}^-} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} \\ \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-} \\ \text{Co}(\text{CN})_4^{2-} \\ \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \\ \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} \end{array} \right. \xrightarrow{\text{S}^{2-}} \downarrow \text{CdS} + \downarrow \text{HgS} \xrightarrow{\text{S}^{2-}} \downarrow \text{CdS} + \text{HgS}_2^{2-}$$

negro      negro      amarillo      incoloro

un Universidad de Navarra Química Analítica Dr. J. M. Fernández Álvarez www.unav.es

## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

### ZINC:

A) Reacción con los *Montequis*.

*Montequi A:*  $\text{CuSO}_4$  : ( $\text{Cu}^{2+}$ )

*Montequi B:*  $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{SCN}$  :  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$

Coprecipitación de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  (blanco) y de  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$  (negro violáceo) para dar un conjunto de color violeta claro a violeta oscuro, tanto más claro cuanto más Zn haya.



## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

### ZINC:

B) Proceso de oxi-adsorción con la p-fenitidina (amina aromática) y el ferricianuro potásico.

El ferricianuro oxida la p-fenitidina a su forma azul y él se reduce a ferrocianuro.

La cinética es muy lenta, pero se ve favorecida en presencia de Zn porque precipita un ferrocianuro de Zn blanco,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

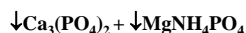
Esta reacción secundaria, retira producto de la reacción redox, e incrementa el  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ .

Además, el ferrocianuro de Zn adsorbe el producto oxidado de la p-fenitidina, aumentando así la sensibilidad.

## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

### CALCIO y MAGNESIO:

Separación previa de ambos iones de la disolución del grupo VI, precipitándolos con  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :



El precipitado se redisuelve en ácido acético:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

## Ensayos de identificación de los elementos del Grupo Sexto

### CALCIO:

Precipitación con  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ :  $\downarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$  blanco



### MAGNESIO:

Precipitación del hidróxido en medio básico en presencia de colorantes con los que tiene la habilidad de formar lacas coloreadas (adsorción del colorante sobre la superficie fresca del hidróxido).

A) Con Amarillo de Titano: laca rojo brillante

B) Con Magnesón: laca azul



## Clasificación analítica de los aniones

### GRUPO PRIMERO

Reactivo:  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$

Aniones que precipitan en medio neutro o débilmente alcalino.

$\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

También precipitan con  $\text{Ba}^{2+}$  los siguientes aniones procedentes de elementos electropositivos:

$\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_4^{2-}$

## Clasificación analítica de los aniones

### GRUPO SEGUNDO

Reactivo:  $\text{Ag}^+$

Aniones que precipitan con  $\text{Ag}^+$  en medio nítrico diluido y frío, una vez separados los del Grupo Primero.

2A: Precipitan con  $\text{Cd}^{2+}$

2B: No precipitan con  $\text{Cd}^{2+}$

$\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$

### GRUPO TERCERO

Aniones que no precipitan con los reactivos anteriores.

$\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$

## El H<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

Los **aniones** se comportan como **bases** pudiendo reaccionar con los protones, o con el agua, originando los correspondientes ácidos conjugados:  $A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$

La estabilidad y concentración de los aniones básicos disminuye en medios ácidos, en una extensión que es función de las características de cada anión y del pH del medio.

### Aniones **NEUTROS**:

No experimentan reacción de protonación: su concentración es independiente del pH.

$IO_3^-$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $SCN^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## El H<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

### Aniones **POCO BÁSICOS**:

Solo reaccionan con los H<sup>+</sup> en medios muy ácidos

$SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$

### Aniones **BÁSICOS**:

Sufren fácilmente reacciones de protonación; su concentración en medios ácidos depende del pH del medio.

$C_2O_4^{2-}$ ,  $C_4O_6H_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{3-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $AsO_2^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $VO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## El H<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

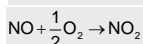
Posterior o simultáneamente a la formación del ácido débil, pueden tener lugar otros fenómenos interesantes desde un punto de vista analítico:

### A) Desprendimiento de gases

Algunos ácidos son volátiles dando lugar al desprendimiento de gases que permiten identificar al anión original.

A T<sup>o</sup> ambiente se desprenden:  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HCN$  y  $H_2S$

En caliente:  $HCN$ ,  $H_2S$  y  $HAc$



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## El H<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

### B) Formación de precipitados

$SiO_2 \cdot nH_2O$ ,  $WO_3 \cdot nH_2O$ , precipitados gelatinosos.

$WO_3 \cdot nH_2O$ , sólo en medios muy ácidos y elevada concentración

S procedente de la dismutación:  $S_2O_3^{2-} + 2H^+ \xrightarrow{\text{dismutación}} SO_2 + S + H_2O$

### C) Cambios de coloración

$CrO_4^{2-}$  amarillo, pasa a  $Cr_2O_7^{2-}$ , naranja

### D) Posibles reacciones redox

Aniones que pueden coexistir en medio básico o neutro, pueden ser incompatibles en medio ácido:  $CrO_4^{2-}$  y  $SO_3^{2-}$ , no pueden coexistir en medio ácido pues el poder oxidante del cromato se ve exaltado y se reduce a  $Cr^{3+}$ .



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## El Ag<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

Las sales solubles de Ag<sup>+</sup>, nitratos y sulfatos -por ejemplo-, son excelentes reactivos de aniones por los numerosos precipitados que forman con ellos y que, frecuentemente, son coloreados.

### Destrucción de los precipitados.

En ocasiones es interesante la destrucción de los precipitados muy insolubles de plata con vistas al reconocimiento de los mismos, o del anión que lo formaba. Para este fin se emplean los ácidos oxidantes ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  conc.) o la acción reductora del Zn metálico.



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## El Ag<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

| Grupo 1 <sup>o</sup>                                       | ↓ con Ag <sup>+</sup>                                    | Solubilidad                 |                          |
|--|--|-----------------------------|--------------------------|
|  |  | HNO <sub>3</sub> dil.       | NH <sub>4</sub> OH conc. |
| AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                             | Pardo rojizo   | Soluble                     | Soluble                  |
| AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                              | Amarillo   | "                           | "                        |
| BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                               | Blanco → Ag <sub>2</sub> O (pardo)                       | "                           | "                        |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                              | "  | "                           | "                        |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                             | Rojizo   | "                           | "                        |
| F <sup>-</sup>   | -----  | -----                       | -----                    |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                              | Amarillo   | "                           | "                        |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                               | Blanco   | Poco soluble                | "                        |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                             | Blanco amarillo  | Soluble(↓SiO <sub>2</sub> ) | "                        |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | Blanco   | Soluble                     | "                        |
| C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Blanco   | "                           | "(espejo de plata)       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                              | Blanco (sólo si ↑[Ag])                                   | "                           | "                        |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                              | Blanco → Ag <sup>0</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "                           | "                        |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                | Blanco → Ag <sub>2</sub> S (negro)                       | "                           | "                        |



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es



## El Ag<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

Cationes que por su gran acidez, elevada q/r, se transforman en aniones:

| Grupo 1°                       | ↓ con Ag <sup>+</sup> | Solubilidad                 |                          |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|
|                                |                       | HNO <sub>3</sub> dil.       | NH <sub>4</sub> OH conc. |
| WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | Blanco amarillento    | Soluble (↓WO <sub>3</sub> ) | Soluble                  |
| VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | Amarillo rojizo       | "                           | "                        |
| MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Blanco                | "                           | "                        |
| SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | "                     | "                           | "                        |
| SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "                     | "                           | "                        |
| TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Blanco Amarillo       | "                           | "                        |
| TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "                     | "                           | "                        |

## El Ag<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

| Grupo 2°                          | ↓ con Ag <sup>+</sup> | Solubilidad           |                          |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
|                                   |                       | HNO <sub>3</sub> dil. | NH <sub>4</sub> OH conc. |
| S <sup>2-</sup>                   | Negro                 | Insoluble             | Insoluble                |
| CN <sup>-</sup>                   | Blanco*               | "                     | Soluble                  |
| SCN <sup>-</sup>                  | Blanco                | "                     | "                        |
| Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> | Amarillo rojizo       | "                     | "                        |
| Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> | Blanco                | "                     | Insoluble                |
| Cl <sup>-</sup>                   | "                     | "                     | ≈ soluble                |
| Br <sup>-</sup>                   | "                     | "                     | Parcialmente sol.        |
| I <sup>-</sup>                    | Blanco amarillento    | "                     | Insoluble                |



## El Ag<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

| Grupo 3°                      | ↓ con Ag <sup>+</sup>               | Solubilidad           |                          |
|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
|                               |                                     | HNO <sub>3</sub> dil. | NH <sub>4</sub> OH conc. |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | -----                               | -----                 | -----                    |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | Blanco(sólo en ↑[Ag <sup>+</sup> ]) | Soluble               | Soluble                  |
| Ac <sup>-</sup>               | "                                   | "                     | "                        |
| BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | "                                   | "                     | "                        |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | -----                               | -----                 | -----                    |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | -----                               | -----                 | -----                    |

## El Ag<sup>+</sup> como reactivo general de aniones

- En medio HNO<sub>3</sub> 2N sólo precipitan los aniones neutros o poco básicos, además del S<sup>2-</sup> y CN<sup>-</sup> debido a la elevada estabilidad del Ag<sub>2</sub>S y AgCN.
- Aquellos precipitados cuyo anión sea una base fuerte aumentan su solubilidad en medio ácido, debido a la protonación del anión.
- En medio amoniacal sólo precipitan aquellos aniones cuyo precipitado con Ag<sup>+</sup> sea más estable que el complejo amoniacal, Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, es decir: S<sup>2-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, I<sup>-</sup> y parcialmente el Br<sup>-</sup>.
- En medio cianurado, sólo precipita el Ag<sub>2</sub>S.

## Ba<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> como reactivos generales de aniones

Este estudio se lleva a cabo tomando 0,5 mL de una disolución preparada de aniones lo más neutra posible a la que se añaden 5 gotas de CaAc<sub>2</sub> y otras 5 gotas de BaAc<sub>2</sub> 1N. Se calienta suavemente y se deja enfriar, estudiando la solubilidad de estos precipitados en HAc 2N y HCl 2N a ebullición.

| Grupo 1°                       | ↓ con Ba <sup>2+</sup> y Ca <sup>2+</sup> | Solubilidad                 |                             |
|--------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
|                                |   | HAc 2N                      | HCl 2N                      |
| WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | Blanco                                    | Soluble (↓WO <sub>3</sub> ) | Soluble (↓WO <sub>3</sub> ) |
| VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | "   | "                           | "                           |
| MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "   | "                           | "                           |
| SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | "   | Insoluble                   | "                           |
| SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "   | "                           | "                           |
| TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | "   | "                           | "                           |
| TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "   | Soluble                     | "                           |

## Ba<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> como reactivos generales de aniones

| Grupo 1°   | ↓ con Ba <sup>2+</sup> y Ca <sup>2+</sup> | Solubilidad                 |                             |
|--|---|-----------------------------|-----------------------------|
|  |   | HAc 2N                      | HCl 2N                      |
| AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                             | Blanco                                    | Soluble                     | Soluble                     |
| AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                              | "   | "                           | "                           |
| BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                               | "   | "                           | "                           |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                              | "   | "                           | "                           |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                             | Amarillo                                  | Insoluble                   | "                           |
| F <sup>-</sup>   | Blanco                                    | Insoluble                   | soluble por Δ en HCl (1:1)  |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                              | "   | Soluble                     | Soluble                     |
| IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                               | "(sólo en dis. no diluidas)               | Insoluble                   | Soluble                     |
| SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                             | "   | Soluble(↓SiO <sub>2</sub> ) | Soluble(↓SiO <sub>2</sub> ) |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | "   | Insoluble                   | Soluble                     |
| C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "(sólo en dis. no diluidas)               | Soluble                     | Soluble                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                              | "   | Insoluble                   | Insoluble                   |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                              | "   | Soluble                     | Soluble                     |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                | "(sólo en dis. no diluidas)               | "                           | "                           |

## Aniones Oxidantes y Reductores

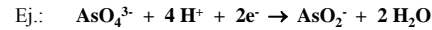
Anión **OXIDANTE**: capaz de oxidar el I<sup>-</sup> a I<sub>2</sub>.

Anión **REDUCTOR**: capaz de reducir el MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> a Mn<sup>2+</sup>.

|            | Grupo 1º   | Grupo 2º                          | Grupo 3º                         |
|------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| oxidantes  | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                             | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     |
|            | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                             |                                   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     |
|            | IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                               |                                   | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    |
| reductores | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | S <sup>2-</sup>                   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     |
|            | C <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> |
|            | AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                              | CN <sup>-</sup>                   |                                  |
|            | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                              | SCN <sup>-</sup>                  |                                  |
|            | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                | I <sup>-</sup>                    |                                  |
|            |  | Br <sup>-</sup>                   |                                  |

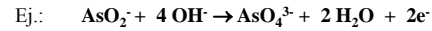
## Aniones Oxidantes y Reductores: influencia del pH

Los aniones, generalmente, son más oxidantes en medio ácido que en medio alcalino.



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{AsO}_2^-]} \quad \uparrow [\text{H}^+] \Rightarrow \uparrow E: \text{ más oxidante}$$

Los reductores lo son más en medio alcalino.



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{OH}^-]^4} \quad \uparrow [\text{OH}^-] \Rightarrow \downarrow E: \text{ más reductor}$$

## Aniones Oxidantes y Reductores: incompatibilidades entre aniones

Las variaciones que experimentan los potenciales redox de los sistemas en que intervienen formas aniónicas con el pH, son las responsables de que muchos aniones que son compatibles en medio alcalino no lo sean en medio ácido y se destruyen mutuamente.

- Las incompatibilidades son mayores en medio ácido que en medio alcalino.
- En medio fuertemente ácido, la mayoría de los oxidantes son incompatibles con los reductores.
- La máxima compatibilidad se logra en medio neutro.

## Aniones Oxidantes y Reductores: incompatibilidades entre aniones

| Anión  | Incompatible con:   | Medio    |
|--|---|----------|
| SCN <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Todos los oxidantes   | Ácido    |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Todos los reductores  | Ácido    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | Ácido    |
| Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>  | S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>(CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) | Alcalino |

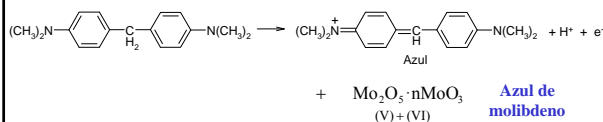
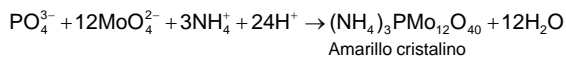
- A pH < 1 no existen los aniones básicos
- En ciertas condiciones de pH y concentración pueden precipitar SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O y WO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O
- Si hay S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> o S<sub>x</sub><sup>2-</sup> y CN<sup>-</sup>, también existirá SCN<sup>-</sup>: S<sub>x</sub><sup>2-</sup> + CN<sup>-</sup> → SCN<sup>-</sup>
- Si hay sulfito, también habrá sulfato: SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + O<sub>2</sub> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- Las disoluciones de hierro y ferricianuro se alteran lentamente por acción de la luz; las disoluciones de uno siempre contienen indicios del otro
- Al acidular una disolución alcalina de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (estable en medio básico) se origina siempre algo de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

## Análisis Cualitativo de Aniones

### FOSFATO, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:

Anión incoloro, puede encontrarse en cualquier valor de pH

- su ensayo se verifica directamente en el problema
- se basa en la formación de un precipitado con el reactivo nítrico molibdíco [HNO<sub>3</sub> 1:1 + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (15%)]



## Análisis Cualitativo de Aniones

### FOSFATO, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:

#### Interferencias:

- El **arseniato** precipita el arsenomolibdato amónico, también amarillo e idéntico comportamiento, si bien la precipitación es más lenta.
- El **silicato** origina un color amarillo (no precipita) de la sal amónica de distintos heteropolifosfatos.

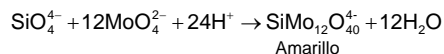
#### Alternativa:

- Adición de ácido tartárico que, en medio fuertemente ácido y en frío, forma complejos estables con As(V) y Mo(VI). La correspondiente disminución de las concentraciones de estas especies impide la formación de los arseno y silicomolibdatos, pero no la reacción con los fosfatos.

## Análisis Cualitativo de Aniones

### SILICATO, $\text{SiO}_3^{2-}$ :

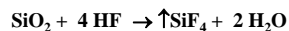
- Incoloro, estable sólo en medios fuertemente alcalinos ( $\text{pH} > 10$ )
- Su ensayo se verifica directamente en el problema, si es alcalino y no está precipitado.
- Si el problema tiene precipitado, se identifica en la “disolución preparada” ya que el carbonato sódico solubiliza los precipitados recientes de silicato.
- Requiere la separación previa como ácido silícico (blanco gelatinoso):  
 $\text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{NH}_3$
- En el precipitado se comprueba el silicato por la formación del anión silicomolibdato con el reactivo nítrico molibdicó:



## Análisis Cualitativo de Aniones

### FLUORURO, $\text{F}^-$ :

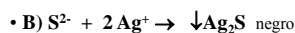
- Incoloro, estable a cualquier valor de pH.
- En medio muy ácido ataca el vidrio por originar  $\uparrow\text{SiF}_4$ , lo que se aprovecha para su identificación
- El ensayo consiste en la formación de HF en medio sulfúrico fuerte, que corroe las paredes del vidrio:



## Análisis Cualitativo de Aniones

### SULFURO, $\text{S}^{2-}$ :

- Incoloro, reductor, estable en medio básico.
- A) Formación de un complejo con el nitroprusiato:  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$  (Rojo violeta oscuro)



(Se lleva a cabo en presencia de abundante KCN, al ser los posibles precipitados interferentes solubles en cianuro)

## Análisis Cualitativo de Aniones

### SULFITO, $\text{SO}_3^{2-}$ :

- Incoloro, reductor, estable en medio alcalino o neutro.
- Formación de un complejo con el nitroprusiato (reacción de Boedeker):  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]^{4-}$  (Rosa débil)
- La presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  aumenta la sensibilidad por formarse un precipitado de color ROJO de sulfito-nitroprusiato de zinc.
- El precipitado BLANCO, inicialmente formado (nitroprusiato de zinc), adquiere color ROSA a ROJO de sulfito-nitroprusiato de zinc, según la cantidad de sulfito presente.

## Análisis Cualitativo de Aniones

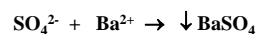
### TIOSULFATO, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :

- Incoloro, reductor, estable en medio básico, neutro o débilmente ácido.
- A) Formación de tiosulfato de plata, inestable, que se dismuta:  
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \downarrow\text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{H}^+$   
Lógicamente interfiere el  $\text{S}^{2-}$ . Si existe, se elimina precipitándolo como  $\text{CdS}$ .
- B) Reducción a  $\text{S}^{2-}$  en medio alcalino, por acción del  $\text{H}_2$  generado por el aluminio metálico, y reconocimiento del  $\text{S}^{2-}$  con el nitroprusiato.

## Análisis Cualitativo de Aniones

### SULFATO, $\text{SO}_4^{2-}$ :

- Incoloro y estable en cualquier medio de pH.
- Se identifica directamente en el problema



## Análisis Cualitativo de Aniones

### CARBONATO, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>:

- Incoloro, sólo existe en líquidos de reacción alcalina (pH > 8,5).

- A) Desprendimiento de CO<sub>2</sub>, por acción de un ácido, que se pone de manifiesto por la decoloración de la fenolftaleína en una disolución diluida de carbonato (tira de papel de filtro en microtubo).



Universidad de Navarra

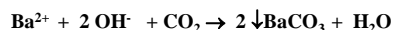
Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Análisis Cualitativo de Aniones

### CARBONATO, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>:

- B) Formación de BaCO<sub>3</sub>, por incidencia del CO<sub>2</sub> sobre el agua de barita (disolución saturada de Ba(OH)<sub>2</sub>):



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

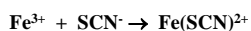
www.unav.es

## Análisis Cualitativo de Aniones

### TIOCIANATO, SCN<sup>-</sup>:

- Incoloro, reductor y estable en todo pH.

- A) Formación de un complejo rojo oscuro con el Fe<sup>3+</sup>:



Universidad de Navarra

Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Análisis Cualitativo de Aniones

### TIOCIANATO, SCN<sup>-</sup>:

#### Interferencias:

- ↑[I<sup>-</sup>] libera I<sub>2</sub> con el FeCl<sub>3</sub>, coloreando de amarillo parduzco a la disolución. Este color desaparece si se añade Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 N, que no afecta al rojo del tiocianato, siempre que no se añada en exceso.
- En presencia de **reductores** de la sal férrica (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, etc.), o de **complejantes** (p.e.:F<sup>-</sup>), hay que añadir un exceso de FeCl<sub>3</sub>.
- NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, en medio ácido débil, y ↑[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] forman tiocianato de nitrosilo **ROJO**, inestable en caliente.



Universidad de Navarra

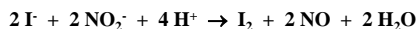
Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Análisis Cualitativo de Aniones

### YODURO, I<sup>-</sup>:

- Incoloro, reductor y estable en medio neutro y alcalino.
- A) Oxidación a I<sub>2</sub>, extraíble en HCCl<sub>3</sub> o en CCl<sub>4</sub>, a los que colorea de **rosa a rojo** :



#### Interferencias:

- En presencia de IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en medio alcalino el IO<sub>3</sub><sup>-</sup> oxidaría el I<sup>-</sup> a I<sub>2</sub>.
- Se separa previamente el IO<sub>3</sub><sup>-</sup> como ↓Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y el I<sup>-</sup> se analiza en el líquido claro.



Universidad de Navarra

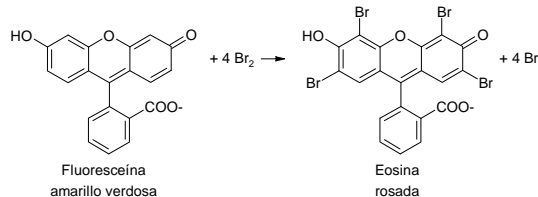
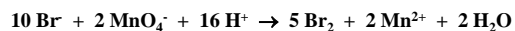
Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Análisis Cualitativo de Aniones

### BROMURO, Br<sup>-</sup>:

- Incoloro, reductor débil y estable en cualquier medio de pH.
- A) Oxidación inicial a Br<sub>2</sub>, por la acción del permanganato en medio sulfúrico diluido:



Universidad de Navarra

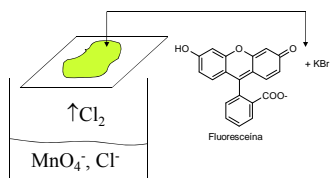
Química Analítica  
Dr. J. M. Fernández Álvarez

www.unav.es

## Análisis Cualitativo de Aniones

### CLORURO, Cl<sup>-</sup>:

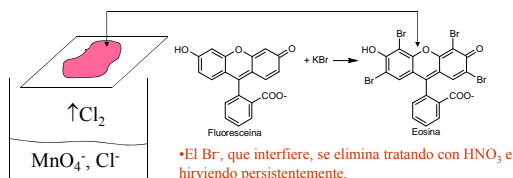
- Incoloro, reductor muy débil (sólo decolora al MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> en elevadas concentraciones y en caliente), y estable en cualquier medio de pH.
- Oxidación inicial a ↑Cl<sub>2</sub>, con permanganato en medio ácido.
- Los vapores se recogen sobre un papel de filtro impregnado en una mezcla de KBr y fluoresceína. El Cl<sub>2</sub> oxida el Br a Br<sub>2</sub>, que forma la eosina **rosa**.



## Análisis Cualitativo de Aniones

### CLORURO, Cl<sup>-</sup>:

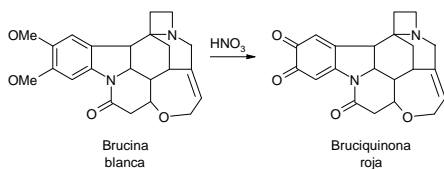
- Incoloro, reductor muy débil (sólo decolora al MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> en elevadas concentraciones y en caliente), y estable en cualquier medio de pH.
- Oxidación inicial a ↑Cl<sub>2</sub>, con permanganato en medio ácido.
- Los vapores se recogen sobre un papel de filtro impregnado en una mezcla de KBr y fluoresceína. El Cl<sub>2</sub> oxida el Br a Br<sub>2</sub>, que forma la eosina **rosa**.



## Análisis Cualitativo de Aniones

### NITRATO, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:

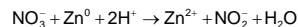
- Incoloro, estable en cualquier medio de pH.
- A) Formación de la bruciquinona, **roja**, que es inestable pasando a **anaranjado** y estabilizándose, finalmente, en **amarillo**.



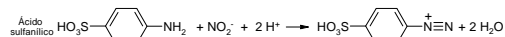
## Análisis Cualitativo de Aniones

### NITRATO, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:

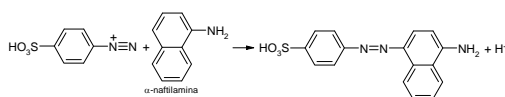
- B) Reducción a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y posterior identificación por la reacción de Griess.



El NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en medio ácido es capaz de diazotar las aminas aromáticas primarias al estado de sales de diazonio:



y el catión diazonio es capaz de copularse con otras aminas aromáticas, dando un colorante azoico **rojo**.



El NO<sub>2</sub><sup>-</sup> interfiere ambos ensayos. Se elimina con urea: NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> → 2N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O