

MARCHA ANALÍTICA DE CATIONES SIN PRECIPITACION DE SULFUROS

POR

S. ARRIBAS JIMENO

Laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

INTRODUCCION

Los inconvenientes que presenta el ácido sulfhídrico como agente de precipitación son de sobra conocidos y no radican tanto en la toxicidad del gas y en la molestia de su manipulación como en la deficiencia de las separaciones, impurificación de los precipitados y facilidad con que éstos se peptizan. Las dificultades se incrementan cuando se introducen en las sistemáticas cationes, como V^{5+} ó Mo^{6+} , cuya precipitación y localización en grupos definidos no es fácil.

La substitución del gas sulfhídrico por diversos agentes liberadores de ion sulfuro, si bien evitan algunos inconvenientes del SH_2 , no suelen mejorar el aspecto físico de los precipitados y tienen la desventaja de introducir en el problema los restos

orgánicos o inorgánicos de la molécula. Incluso la tiocetamida, reactivo muy esperanzador por las buenas precipitaciones que con él se logran en algunos casos, aparte de su elevado precio, está aún lejos de resolver el problema de la definitiva sustitución del ácido sulfhídrico y su uso a este respecto debe ser efectuado con prudencia, según afirman sus especialistas (1).

Las tentativas para conseguir una marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros son numerosas, y variados los esquemas propuestos a este fin. En los trabajos de H. Weiss (2) y de W. West y M. Vick (3) se consignan las sistemáticas de este tipo más extendidas junto con un breve juicio crítico de las mismas. Ninguna de ellas se ha impuesto con el carácter general que tiene la clásica del ácido sulfhídrico. Al propio esquema de los citados West y Vick (3) que, en principio, tuvo buena acogida, se le han hecho recientemente notables objeciones (4).

Esto no significa que, en general, estas marchas sean deficientes, sino que debido posiblemente a la cantidad de variantes que ofrece la utilización de unos doce reactivos generales de separación, las discrepancias en los procedimientos que utilizan ponen en guardia al analista que, a priori, desconfía de una sistemática no generalizada. De otra parte, la mayoría de estos esquemas abarcan sólo lo que se ha dado en denominar cationes de investigación ordinaria y no dejan previsión en el procedimiento para la posible inclusión de otros no tan ordinarios, aunque quizás más importantes.

Creemos que el valor de estas marchas analíticas estriba en que se encuentran bien trabajadas y no sean simples esquemas ideales diseñados en la mesa del despacho. Cualquier método analítico racional puede dar buenos resultados si se practica lo suficiente como para conocer a fondo sus posibles fallos y la manera de soslayarlos.

(1) E. H. SWIFT y F. C. ANSON: "The Analytical Chemistry of Thiocetamide" en la obra "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation". Interscience Publisher. N: 4. (1960). pág. 293.

(2) H. WEISS: *J. Chem. Ed.*, 33, 334 (1956).

(3) Ph. W. WEST y M. VICK: *J. Chem. Ed.*, 34, 393 (1957).

(4) P. BELIN y R. THOMASSIN: *Chim. Anal.* 43, 3.87 (1961).

La marcha analítica de cationes que hemos ideado y que aquí se propone está estudiada a fondo y practicada reiteradamente por los profesores y alumnos de la Cátedra, habiendo obtenido con ella resultados tan alentadores en un tiempo mínimo y sin utilización ni desprendimiento de gases tóxicos, que hemos decidido su publicación.

Además de los cationes que suelen investigarse en un curso docente, hemos incluido en la misma W^{6+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , U^{6+} y V^{5+} por el interés técnico de sus compuestos. De otra parte, los esquemas permiten la fácil inclusión en los mismos de otros cationes menos frecuentes o importantes aquí no considerados. En la división analítica de cationes ya se indica en qué grupo se integran éstos.

Los reactivos que sucesivamente se emplean en la separación en grupos son: carbonato sódico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, sulfato amónico e hidróxido amónico. Quedan así los cationes divididos en seis grupos: el soluble en el carbonato sódico, el insoluble en el ácido nítrico, el de los cloruros, el de los sulfatos, el de los hidróxidos y el de los complejos amoniales. Los cationes NH_4^+ y Na^+ se reconocen directamente del problema.

Dentro de cada grupo se ha procurado, cuando ello es posible, no hacer más separaciones en subgrupos, y verificar en la disolución conveniente, ensayos directos para cada catión. Hemos escogido los reactivos de identificación de manera que den idea al operador de la concentración del catión que identifica, y aunque en este aspecto sólo la práctica es la que permite discernir con eficacia el resultado abundante o escaso de un ensayo, hemos procurado atender más a la seguridad que a la sensibilidad de las reacciones. Por eso hemos omitido reactivos muy conocidos —difencilcarbácida, ditizona, por ejemplo— porque su excesiva sensibilidad no permite distinguir entre trazas y cantidades apreciables. Otros reactivos recientemente propuestos, poco asequibles o de los que carecemos de experiencia, se han omitido igualmente.

El método tiene sus ventajas, y también sus inconvenientes respecto a la marcha analítica clásica. Entre las primeras destacan:

1.° Se consigue una eliminación previa, en el tratamiento con carbonato sódico, de aquellos aniones que interfieren la separación de algunos grupos o que precipitan prematuramente otros cationes al alcalinizar el problema, por lo que se evita esta perturbación que hay que tener en cuenta en la mayoría de las sistemáticas.

2.° Permite reconocer con sencillez, en el extracto sódico, elementos como Mo, V, U y W, cuya inclusión en los grupos de cationes dificulta el análisis.

3.° Puede identificar en ocasiones los distintos grados de valencia de un ión. Así, el cromo puede encontrarse como sal crómica, en cuyo caso se reconocerá en el grupo de los hidróxidos, o como cromato o dicromato, identificándose entonces en la solución de carbonato.

4.° El sistema es aplicable a problemas precipitados por hidrólisis o que contengan precipitados no muy insolubles —que puedan solubilizarse por ebullición con carbonato sódico— sin que sea precisa una previa separación o disolución del mismo.

5.° Da idea de la concentración de la mayoría de los cationes en el problema, al precipitar éstos con el carbonato sódico.

6.° No se utilizan gases tóxicos ni hay abundante desprendimiento de gases, vapores molestos o humos.

7.° Es una marcha rápida. Con ella se tarda, aproximadamente, la mitad del tiempo que con un esquema que utilice el ácido sulfhídrico.

Como inconvenientes pueden destacarse:

1.° No es aplicable en presencia de materia orgánica que forme complejos estables. En este caso, pasarán al extracto sódico más cationes que los previstos. La materia orgánica debe ser previamente eliminada.

2.° Imperfección de algunas separaciones; por ejemplo, la efectuada con carbonato sódico. En esta separación pueden quedar retenidos parcialmene algunos aniones en el precipitado (fosfatos, arseniatos, wolframatos, vanadatos o molibdatos, principalmente) en especial cuando éste es muy abundante, mientras que cationes de hidróxido anfótero (Sb, Sn, Al, etc.), pue-

den pasar al extracto sódico. Este inconveniente ya se encuentra previsto y solventado en el procedimiento operatorio.

3.º Algunos cationes no tienen una localización definitiva en un grupo concreto. Así, el mercurio puede reconocerse en el extracto sódico y el grupo de los complejos amoniacales; el titanio puede encontrarse en los grupos segundo y quinto; el plomo en el tercero y el cuarto, etc. Aunque estos hechos pueden originar dificultades en el análisis cuando se trata del reconocimiento de pequeñas cantidades del catión que se reparte en dos grupos, en otras circunstancias puede ser beneficioso porque es orientador respecto al estado en que se encuentra el catión, y así, si el mercurio se ha identificado en el grupo primero y no en el sexto, quiere decir que se encontraba en forma de complejo o de sal poco disociada (HgI_4^- , $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$, Cl_2Hg , etc.)

4.º Cambios en el grado de oxidación de algunos iones. En realidad esto ocurre con todas las sistemáticas, incluso la clásica del SH_2 . Con nuestro sistema, el ión mercurioso por ejemplo, se dismuta al tratar con CO_3Na_2 y puede que la disolución nítrica del mercurio metálico originado en la dismutación, sólo contenga catión mercurioso. El ión ferroso se oxida en el grupo primero, el estannoso en el segundo, etc. En los fundamentos teóricos que preceden al procedimiento operatorio, ya se indican los posibles fenómenos redox que pueden ocurrir y al final de la marcha se exponen unos ensayos directos del problema para identificar la presencia de cationes como mercurioso, estannoso y ferroso, que pueden oxidarse en el transcurso del análisis.

Como escala de trabajo, seguimos un semimicro un poco amplio, empezando con 5 ml. de problema que contienen aproximadamente un dos por ciento de sustancia sólida en disolución.

Deseo manifestar aquí mi agradecimiento a mis ayudantes, señoritas M. Alvarez Bartolomé y R. Moro García, por su eficaz colaboración en la reiterada comprobación de los distintos procesos.

CLASIFICACION ANALITICA DE CATIONES EN ESTA MARCHA (1)

De acuerdo con los reactivos utilizados sucesivamente en la separación sistemática de cationes, se clasifican éstos en los grupos siguientes:

Grupo primero o grupo soluble en el carbonato sódico.—

Comprende aquellos cationes que no precipitan con el CO_3Na_2 y pasan al llamado “extracto sódico”. Incluye los siguientes cationes:

a) Los de carácter ácido muy acusado que forman aniones en el medio básico originado por el reactivo:

As^{3+} y $^{5+}$ (AsO_4^{3-} y AsO_2^-); W^6 (WO_4^{2-}); Mo^{6+} (MoO_4^{2-}) y V^{5+} (VO_3^-).

b) Los que forman complejo con el anión carbonato:

U^{6+} , ($(\text{CO}_3)_3\text{UO}_2^{4+}$) [Th^{4+} , $(\text{CO}_3)_5\text{Th}^{6+}$] y en algunas circunstancias Hg^{2+} (la constitución del complejo depende de los aniones presentes).

c) Los que no son afectados por el reactivo: [K^+ y Ti^+].

Pueden encontrarse parcialmente en el extracto sódico Al, Sn, Sb, Cu, [Be, T.r.] dependiendo su cantidad del carbonato sódico añadido, tiempo de ebullición, filtración en frío o en caliente y coexistencia de otros iones que, por pasar al extracto sódico, “inducen” la disolución de éstos.

Grupo segundo o grupo insoluble en el ácido nítrico.—

Incluye los cationes cuyo precipitado con carbonato sódico es insoluble en el NO_3H hirviente: Sb^{3+} y $^{5+}$; Sn^{2+} y $^{4+}$ y Ti^{4+} , éste parcialmente; [Nb y Ta].

Grupo tercero o de los cloruros.—Abarca los cationes

que precipitan con el ClH : Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} , éste parcialmente.

Grupo cuarto o de los sulfatos.—Integra los cationes que

precipitan con el sulfato amónico sulfatos insolubles: Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} y sólo parcialmente, si hay cantidad abundante, Ca^{2+} .

(1) Los cationes encerrados entre corchetes no se consideran en los esquemas

Grupo quinto o de los hidróxidos.—Comprende los cationes que precipitan con el hidróxido amónico en presencia de sales amónicas; Bi^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} (parcialmente) Mn^{2+} (en presencia de peróxidos); [Be^{2+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Ce^{4+} y demás T.r.]

Grupo sexto o de los complejos amoniacales.—Comprende los cationes que no precipitan con el hidróxido amónico en presencia de sales amónicas:

a) Por formar complejos amoniacales: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , y Hg^{2+} . El último sólo cuando no pasó al extracto sódico.

b) Por no alcanzar el producto de solubilidad del hidróxido: Mg^{2+} , Ca^{2+} y Mn^{2+} . El Ca^{2+} puede precipitar parcialmente en el grupo cuarto, y el Mn^{2+} totalmente en el quinto si se opera en presencia de H_2O_2 .

Los cationes NH_4^+ y Na^+ se reconocen directamente del problema.

La sistemática de cationes queda resumida en el siguiente esquema general.

Esquema general de la separación de cationes

Problema + CO_3Na_2 a ebullición

Ppdo.: Carbonatos, hidróxidos, óxidos, sales básicas, algunos metales (Ag, Hg, Bi).
Tratar por NO_3H conc.—Hervir.—Diluir.

Solución: Aniones más los cationes del grupo 1.º:

As, W, Mo, V, U, K y eventualmente Hg^{2+} , Al, Sn, Sb.
Identificar los cationes en ensayos independientes.

Residuo: Grupo 2.º

Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , SnO_2 , TiO_2

Disolver en ClH + H_2O_2 e identificar los cationes en porciones independientes.

Solución: Los demás cationes.—Añadir ClH diluido.

Precipitado: Grupo 3.º

ClAg , Cl_2Pb , Cl_2Hg_2
Tratar con agua caliente.

Solución: Los demás cationes.
Añadir $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

Residuo: ClAg , Cl_2Hg_2
Tratar por NH_4OH

Solución: Pb^{2+}
Identificar con CO_3K_2

Ppdo: Grupo 4.º
 SO_4Ba , SO_4Sr , SO_4Pb
(SO_4Ca)
Tratar por agua fría.

Solución: Los demás cationes
Tratar con $\text{ClNH}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$
Calentar.—Añadir ahora H_2O_2

Residuo: Hg negro.

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

Residuo: Sulfatos de

Ba, Sr, Pb.

Tratar por CINA saturado.

Sol: Ca^{2+}

Identificar el catión con oxalato amónico.

Ppdo: Grupo 5.º

$\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Mn_2O_3 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$

Disolver en ClH e identificar los cationes en partes independientes.

Solución: Grupo 6.º

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

$[\text{Cl}(\text{Hg})\text{NH}_3]^-$, Mg^{2+}

Ca^{2+}

Identificar en porciones independientes. Separar Ca^{2+} y Mg^{2+} por precipitación en PO_4HNa_2

Residuo: SO_4Ba , SO_4Sr

Añadir Complexona III

a $\text{pH} = 5.6$

Solución: YSr^{2+}

Identificar el catión con

SO_4H_2 o con SO_4Cd

Residuo: SO_4Ba

Disolver en amoníaco + complexona III .

Identificar el catión con Cl_2Ca

+ CrO_4K_2 o con SO_4H_2

PREPARACION DEL PROBLEMA PARA LA MARCHA ANALITICA

El líquido problema que va a ser sometido a la sistemática de cationes tiene que estar ácido y exento de materia orgánica que forme complejos estables con los cationes, ya que entonces algunos de éstos no precipitarían con el CO_3Na_2 .

La materia orgánica se reconoce y elimina según los procedimientos que consignan los textos de Química Analítica.

La acidez es necesaria, y los problemas neutros o alcalinas deben ser previamene acidulados con ácido nítrico diluido. De esta manera se destruyen los complejos hidroxilados, amoniacales cianurados, de tiosulfato, etc., que impedirían la precipitación de cationes con carbonato sódico.

Al acidular con nítrico puede haber desprendimiento de gases (destrucción de aniones de ácido débil: carbonato, sulfito, tiosulfato, cianuro y nítrito) o aparición de precipitados. La formación de un precipitado insoluble en ligero exceso de nítrico no es, en general, obstáculo para aplicar el procedimiento. Así mismo los problemas precipitados, que sean ácidos, pueden ser sometidos, sin más tratamiento, a la acción del carbonato sódico.

LA PRECIPITACION CON CARBONATO SODICO

El tratamiento con este reactivo consigue por una parte, una "separación" de aniones y cationes, y por otra constituye un excelente "ensayo previo" de cationes muy orientador.

Esta "separación" es necesaria porque algunos aniones perturban la correcta sistemática de cationes. Por ejemplo, la presencia de arseniatos o fosfatos situaría al Mg^{2+} en el grupo de los hidróxidos al precipitar la sal doble amónica al poner amoniacal el problema. De otra parte, en muchos ensayos de identificación de aniones perturban la mayoría de los cationes y se hace necesaria su previa eliminación.

El tratamiento persistente con carbonato sódico a ebullición precipita los cationes (excepto los del grupo primero) en forma de carbonatos neutros, carbonatos básicos, hidróxidos u

óxidos, de acuerdo con las características del catión. En algunas circunstancias, algunos cationes pueden reducirse al estado metálico (Ag, Hg, Bi).

A la disolución pasa el grupo primero de cationes y los aniones al estado de sales sódicas. Esta disolución se llama "extracto sódico" y también "solución preparada de aniones".

Esta separación, como todas las cualitativas, no es perfecta, y en circunstancias, pequeñas porciones de algunos aniones (fosfatos, arseniatos, wolframatos y vanadatos, particularmente cuando hay Sn, Sb, Fe, ó precipitados gelatinosos) quedan en el precipitado, mientras que algunos cationes de hidróxidos anfóteros, como el aluminio, estaño y antimonio, pasan parcialmente al extracto sódico. Otros cationes, como Hg^{2+} y Cu^{2+} , pueden pasar a la disolución en mayor o menor proporción, dependiendo este hecho de la naturaleza de los aniones presentes. El ión α —estánnico puede solubilizarse completamente.

El catión amonio es destruido lentamente originando amoníaco en virtud de la reacción:



Este amoníaco debe ser expulsado por ebullición persistente para evitar que algunos cationes que tienen afinidad por el NH_3 (Ag, Cu, Ni, Co, Cd, Zn) formen complejos y no precipiten. Por otra parte, si el catión NH_4^+ no se destruye, la mayor parte del Mg^{2+} no precipitará con el carbonato.

Deben observarse atentamente los colores de los precipitados y los cambios de coloración que pueden experimentar éstos durante la ebullición.

Son blancos: Los precipitados obtenidos con los iones del Sb, Sn, Ti, Bi (por ebullición pueden dar ligero color amarillento), Pb, Ca, Sr, Ba, Al, Zn y Mg.

Blancos que cambian de color al hervir: Ag^+ , cuyo carbonato blanco pasa a óxido, gris, y en presencia de reductores en medio alcalino a Ag metálica, negra.

Fe^{3+} : pasa de blanco verdoso a pardo rojizo por oxidación y formación de hidróxido férrico.

Sn^{2+} : Con exceso de carbonato y ebullición persistente el hidróxido puede dismutarse en Sn gris oscuro y Sn^{4+} parte del cual pasa a la solución de aniones.

Mn^{2+} : Pardea lentamente por formar MnO_3H_2 , estabilizándose en color pardo negruzco de Mn_2O_3 ó MnO_2 .

Verdes: Cr^{3+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} . Este último, por ebullición persistente, origina CuO , negro. En presencia de arsenitos o de un gran exceso de carbonato, parte del cobre pasa a la solución de aniones.

Rojizos: Rojo pardo: Fe^{3+} . Rojo violeta, que por ebullición pasa a azul violáceo: Co^{2+} .

Amarillo: El Hg^{2+} origina inicialmente precipitado amarillo parduzco de carbonato, que por ebullición pasa a óxido de color amarillo más claro. En presencia de exceso de aniones que formen complejo con el catión (I^- , SCN^- , Cl^-) la mayor parte, o todo, el mercurio pasa a la solución de aniones a no ser que existan reductores que precipiten mercurio metálico (ver párrafo siguiente).

Negros: El mercurioso origina inmediatamente Hg metálico negro intenso, por dismutación. La coexistencia de Bi^{3+} y Sn^{2+} produce precipitado negro de Bi metálico, sólo después de hervir.

Si existen los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} puede obtenerse un precipitado negro de un compuesto en el que coexisten las dos valencias de hierro. Lo mismo puede ocurrir si el ferroso se oxida o el férrico se reduce durante la ebullición.

En presencia de Hg^{2+} junto con exceso de iones Cl^- , SCN^- ó I^- , los complejos mercúricos formados actúan en el medio alcalino de carbonato sódico, como oxidantes frente a iones reductores en ese medio, como son AsO_2^- , Sb^{3+} , Sn^{2+} ó Co^{2+} , dando precipitados negros de Hg metálico. El ión Sn^{2+} origina inmediatamente el precipitado negro, los otros iones sólo después de hervir un largo rato (1).

(1) Cuando el Hg^{2+} se encuentra formando complejos muy estables, por ejemplo I_4Hg^{2+} , no precipita con Cl_2Sn en medio ácido, pero sí lo hace en medio alcalino. Esto se debe al decrecimiento del potencial del sistema Hg^{2+}/Hg_2^{2+} por formación de complejos con el Hg^{2+} por lo que el Sn^{2+} no puede reducirle en medio ácido, pero sí en medio alcalino por el incremento del poder reductor del Sn^{2+} en este medio.

Ya se ha indicado que los cationes Ag^+ , Sn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} pueden cambiar su color inicial por otro oscuro de óxido, al hervir.

Procedimiento: A unos 5 ml. de líquido problema ácido, dispuestos en un vaso de precipitado pequeño, se añade, poco a poco, disolución de carbonato sódico 2N hasta que quede reacción alcalina, después de agitar. Se añaden ahora 2 ml. más de carbonato y se hierve por espacio de cinco minutos, reponiendo el agua perdida por evaporación. Si se desprende amoníaco (olor característico y reacción muy alcalina en los vapores) debe continuarse la ebullición hasta total eliminación del amoníaco y destrucción del catión amonio. Diluir con un ml. de agua (20 gotas son aproximadamente un ml.)

Se centrifuga el precipitado y se lava dos veces con agua caliente(1). Apreciar la cantidad de precipitado para adquirir idea de la concentración del problema.

Precipitado: Después de lavado se deja lo más seco posible, extrayendo cuidadosamente las últimas porciones de líquido por absorción con una tira de papel de filtro. Se deja secar al baño maría, unos minutos(2). Se opera con él como se indica en el grupo segundo de cationes.

Solución: Se rotula "Extracto sódico" y en ella se investigan los cationes del grupo primero y los aniones.

(1) Es preciso lavar bien el precipitado poniéndole en contacto con el agua de lavado con un agitador; en caso contrario pueden quedar retenidos aniones que pueden perturbar la precipitación con ácido nítrico, o bien precipitar el magnesio y el calcio en el grupo de los hidróxidos.

(2) Cuanto más seco esté el precipitado, mejor se efectuará la separación con el ácido nítrico.

Con un poco de este precipitado extraído con un hilo de platino y disuelto en una gota de ClH conc. en una cavidad de la placa, se verifica encendidos a la llama para alcalinotérreos, introduciendo el hilo impregnado en la solución en la zona inferior de oxidación. Se observan las siguientes coloraciones de la llama: Ca = rojo anaranjado; Sr = rojo carmin; Ba = verde. Verificar simultáneamente visión espectroscópica. El color azul bordeado de verde de las sales cupricas y el amarillo intenso del sodio si se ha lavado mal el precipitado y queda carbonato retenido, pueden interferir.

GRUPO PRIMERO O GRUPO SOLUBLE EN EL CARBONATO SÓDICO

Cationes: a) Muy ácidos que forman aniones en el medio alcalino que origina el carbonato: As^{3+} y $^{5+}$ (AsO_4^{3-} , AsO_2^-), W^{6+} (WO_4^{2-}), Mo^{6+} (MoO_4^{2-}) y V^{5+} (VO_3^-), incoloros.

b) Forman complejos: U^{6+} , ($(\text{CO}_3)_3\text{UO}_2^{4+}$) amarillo, Hg^{2+} (la naturaleza del complejo depende de los aniones presentes), incoloro.

c) No precipita: K^+ , incoloro.

d) Pueden encontrarse pequeñas cantidades de Sb^{5+} , Sn^{4+} (el σ —estánnico puede solubilizarse por completo en exceso de carbonato) y Al^{3+} si la cantidad de carbonato ha sido excesiva, debido al carácter anfótero de los hidróxidos, si bien el pH de la solución de carbonato sódico utilizada es de 11 aproximadamente, por lo que puede disolver sólo una parte pequeña de los hidróxidos de los citados cationes.

Cuando el “extracto sódico” tiene ligero color azul es debido a un poco de cobre o níquel que han pasado por no haber eliminado bien el amonio, o bien porque junto a Cu^{2+} existan grandes cantidades de AsO_2^- que tiene tendencia a formar complejos con el cobre en medio alcalino. En general, este color azul desaparece por dilución y ebullición reiterada, precipitando los correspondientes compuestos de cobre o níquel.

En porciones independientes del “extracto sódico” se identifican los iones correspondientes.

E S Q U E M A

<p>1.^a porción</p> <p style="text-align: center;">AsO_4^{3-}</p>	<p>2.^a porción</p> <p style="text-align: center;">WO_4^{2-}</p>	<p>4.^a porción</p> <p style="text-align: center;">VO_3^-</p>	<p>6.^a porción</p> <p style="text-align: center;">Hg_2^{2+}</p>	<p>8.^a porción</p> <p style="text-align: center;">Sn^{4+}</p>	<p>10.^a porción.</p> <p style="text-align: center;">Al^{3+}</p>
<p>Precipitación con mixtura magnésiana e identificación del As en el ppdo. con Cl_2Sn. En la solución procedente de separar el ppdo. de mixtura identificar AsO_2^- oxidándole a arseniato con H_2O_2, o bien por liberación de AsH_3 por reducción con Al</p>	<p>a) Ppdo. azul por reducción a W^{5+} con Al metálico. b) Ppdo. pardo con oxina en medio clorhídrico fuerte.</p>	<p>a) Ppdo. amarillo con cupron. b) Reducción a V^{4+} con ClH; oxidación a V^{5+} con Fe^{2+} y color rojo del Fe^{3+} formado con dimetilglixima.</p>	<p>a) Ppdo. negro por reducción con es-tarmito. b) Amalgama blanca brillante sobre moneda de cobre.</p>	<p>a) Luminescencia azul. b) Reducción a Sn^{2+} y precipitación con Cl_2Hg (blanco, gris o negro).</p>	<p>Ppdo. rosa con aluminón en medio acético débil.</p>
<p>3.^a porción</p> <p style="text-align: center;">MnO_4^{2-}</p>	<p>a) Ppdo. púrpuro con xantogenato potásico. b) Color rojo con SCNK y Cl_2Sn.</p>	<p>5.^a porción</p> <p style="text-align: center;">U^{6+}</p>	<p>7.^a porción</p> <p style="text-align: center;">K^+</p>	<p>9.^a porción</p> <p style="text-align: center;">Sb^{5+}</p>	
<p>a) Ppdo. púrpuro con xantogenato potásico. b) Color rojo con SCNK y Cl_2Sn.</p>	<p>a) Ppdo. pardo con oxina en medio alcalino. b) Ppdo. pardo con ferrocianuro en medio ácido</p>	<p>Ppdo. amarillo con cobaltinitrito sodico</p>	<p>a) Ppdo. negro sobre lámina de estaño. b) Color azul con rodamina B.</p>		

1. ARSENICO (Arseniato)

Fundamento: Precipitación con mixtura magnesiada (1) de arseniato amónico magnésico. Identificación del arsénico en el precipitado por: a) Reducción a arsénico metálico, pardo negruzco, con cloruro estannoso en medio clorhídrico fuerte (reacción de Bettendorf) y b) Transformación del arseniato amónico magnésico, blanco, en arseniato de plata, rojo pardo.

Procedimiento: Se toman cinco gotas del extracto sódico; se añade ácido nítrico diluído hasta neutralidad o ligera acidez, hirviendo para desalojar el CO_2 (destrucción del exceso de carbonato). Filtrar cualquier precipitado que pueda aparecer (WO_3 , hidróxidos anfóteros). Añadir cuatro gotas de NH_4OH concentrado y cinco de mixtura magnesiada. Agitar fuerte, frotando las paredes del tubo con una varilla. Aparición de un precipitado indica la presencia de arseniato o de fosfato. (En general, este precipitado es cristalino, aunque suele presentar una primera fase amorfa. Un precipitado más bien voluminoso puede ser debido a otros aniones (silicato, molibdato, etc.)) Centrifugar. **Guardar el líquido para el reconocimiento del arseniato.** Lavar el precipitado con un ml de agua fría a la que se añade una gota de amoníaco (el agua sola disuelve lentamente el precipitado). Suspender el precipitado en gotas de agua. Añadir la mitad de la suspensión a un tubito de ensayo que contiene unos cristales de cloruro estannoso disueltos en ClH concentrado y caliente. Hervir. Precipitado pardo negruzco confirma el arseniato. Si aparecen aquí precipitados azules es debido a que el obtenido con mixtura retuvo wolframato o molibdato. Reacción buena y sensible, aunque lenta.

Centrifugar el resto de la suspensión acuosa. Descargar el líquido. Añadir al precipitado blanco, en el fondo del tubo, gotas de nitrato de plata 0,1N. El color blanco cambia a pardo rojizo.

Si hay mucho fosfato, el precipitado adquiere un tono amarillo que puede interferir. Reacción menos sensible y segura que la anterior.

(1) 5.5 g de Cl_2Mg se disuelven en 50 ml de agua. se añaden 10 de cloruro amónico. 13 de amoníaco concentrado y se diluye con agua a 100 ml.

2. ARSENICO (Arsenito)

Fundamento: Del ensayo a) Oxidación a arseniato con peróxido de hidrógeno y reconocimiento del arseniato formado como se ha dicho en 1.

Del ensayo b) Reducción a arsenamina en medio alcalino con aluminio metálico e identificación de la arsenamina con nitrato de plata.

Procedimiento: Ensayo a) Al líquido procedente de la separación de arseniato se añaden cuatro gotas de peróxido de hidrógeno al 3 por 100 y otras cuatro de mixtura magnesia. Hervir. Frotar con una varilla. Aparición de un precipitado blanco indica la existencia de un arsenito oxidado a arseniato. En este precipitado debe confirmarse el arsénico como se ha dicho en 1.

Ensayo b) Alrededor de medio ml de la disolución preparada se dispone en un tubo de ensayo; se añade otro medio ml de NaOH 2N y una barrita de aluminio. Se tapa el tubo con un corcho sobre el que va montado un microfiltro. En el vástago de éste se pone un poco de algodón, y dentro un disco de papel (sin más algodón) humedecido con una gota de nitrato de plata 0,1 N. Se calienta muy suavemente para que reaccione el aluminio. Si hay arsenito se formará arsenamina, que al incidir sobre el nitrato de plata produce una mancha negra. Si la solución de NO_3Ag es concentrada (50 por ciento) o se pone un cristal de dicha sal sobre el papel, se origina primero un color amarillo que vira al negro, siendo entonces la reacción más sensible. Este ensayo es mucho más sensible que el a) y exige un ensayo en blanco con el aluminio para saber si está exento de arsénico.

El arseniato no es reducido por el aluminio en medio alcalino.

Cuando la cantidad de arsénico es pequeña, principalmente si se encuentra como arseniato, puede quedar retenida en su mayor parte en el precipitado de carbonatos, por lo que conviene investigar el arsénico directamente del problema original. De otra parte, por ebullición prolongada con carbonato

sódico, el arseniato puede ser reducido a arsenito por el ferrocianuro y el arsenito oxidado a arseniato por el ferricianuro, el cobalto y los complejos mercurícos, por lo que se hace precisa la investigación directa del grado de oxidación del arsénico como sigue:

Se verifica el ensayo de reducción a arsenamina con aluminio alcalinizando una muestra (medio ml) del problema con NaOH y haciendo caso omiso del precipitado formado. Reacción positiva indica arsénico como **Arsenito**.

Si la reacción anterior es negativa, a otra toma del problema ácido se añaden unos cristales de bisulfito sódico y se calienta para reducir a arsenito el posible arseniato. Se repite ahora el ensayo anterior. Reacción positiva indica arsénico como **Arseniato**.

Cuando hay arsenito para saber si también coexiste arseniato, es preciso continuar el ensayo de aquél hasta que dé reacción negativa (reducción de todo el arsenito), acidular el problema alcalinizado, reducir con bisulfito y proceder como anteriormente.

3. WOLFRAMIO

Fundamento: Del ensayo a). Formación del azul de wolframio (W_2O_5) por reducción con aluminio en medio ácido.

Del ensayo b). Precipitación con oxina, en medio clorhídrico fuerte, de un posible ester de la oxina y el ácido piro-wolfrámico. (1).

Procedimiento: a) A tres gotas del extracto se añaden tres de ClH concentrado y luego una barrita de aluminio; calentar suavemente. Precipitado azul. El molibdeno origina color amarillo verdoso, el vanadio azul verdoso claro y el uranio verde. El cromato es también reducido a Cr^{+++} , verde. El precipitado

(1) F FEIGL: "Spot Test in inorganic analysis". Elsevier 1958 (quinta edición). pág. 119.

azul del wolframio se destaca siempre. El arsénico puede originar precipitado pardo al cabo de mucho tiempo de calefacción. (Se y Te darían precipitados rojo y negro respectivamente). Buena reacción.

b) A dos gotas del extracto se añade otra de oxina (solución alcohólica al 5%) y tres de CIH concentrado. Color o precipitado pardo, según la cantidad de wolframio.

El Mo, V y Al, precipitan o se colorean de amarillo con la oxina, y el uranilo da pardo rojizo, pero ninguno de estos oxinatos es estable en medio clorhídrico fuerte. Si la cantidad de vanadio es grande, el precipitado es azul sucio que desaparece lentamente con CIH quedando, finalmente, un precipitado amarillo pardusco, menos intenso que el obtenido con wolframio solo. Cuando hay solo wolframio, la reacción es muy buena, pero es poco segura en presencia de Mo ó V.

4. MOLIBDENO

Fundamento: Del ensayo a) Formación del xantogenato de molibdeno de color púrpura.

Del ensayo b) Formación del complejo $\text{Mo}(\text{SCN})_6^{3-}$, de color rojo, por reducción con cloruro estannoso en presencia de tiocianato potásico.

Procedimiento: a) A cuatro gotas del extracto añadir CIH dil, hasta acidez y una pizca de xantogenato potásico sólido. Agitar. Precipitado púrpura. Si hay mucho wolframio puede aparecer un precipitado azul que no perturba. Con grandes cantidades de Mo se originan gotas aceitosas, más oscuras, sobre el color púrpura. En presencia de mucho cromato, el color púrpura inicial vira lentamente al azul. Reacción muy buena y segura.

b) A tres gotas del extracto añadir CIH dil. hasta acidez, tres gotas de $\text{SCNK}0,5\text{N}$ y dos de Cl_2Sn normal. Color rojo intenso inmediato. Reacción buena.

El wolframio da color azul después de cierto tiempo y de calentar.

5. VANADIO

Fundamento: Del ensayo a) Precipitación con α —benzoinoxima (cuprón) en medio ácido.

Del ensayo b) Reducción de V^{5+} a V^{4+} en medio clorhídrico concentrado; oxidación a V^{5+} nuevamente por el Fe^{3+} que, a su vez, se reduce a Fe^{2+} en cantidad equivalente y reconocimiento de éste con la dimetilglioxima en medio amoniacal, añadiendo previamente fosfato sódico para evitar la perturbación producida por el color del $Fe(OH)_3$.

Procedimiento: a) A tres gotas del extracto añadir dos de cuprón (solución alcohólica saturada) y otras de ácido sulfúrico diluído hasta acidez. Precipitado amarillo o amarillo parduzco si hay mucho vanadio.

Los wolframatos y los molibdatos dan precipitado blanco, pero no amarillo. Los cromatos pueden interferir por su color. Ausencia de precipitado significa la inexistencia de W, V y Mo.

b) Poner cuatro gotas del extracto sódico en un tubo de ensayo y otras cuatro de ClH concentrado. Hervir hasta reducir a la mitad del volumen. Si hay mucho vanadio, aparece aquí color azul verdoso de V^{4+} . Enfriar y añadir una sola gota de Cl_3Fe medio normal, dos de fosfato sódico normal, dos de dimetilglioxima (1) y amoníaco hasta alcalinidad. Color rojo ce-reza. Un precipitado amarillo claro de fosfato férrico se produce aún en ausencia de vanadio. Buena reacción.

6. URANIO

Fundamento: Ensayo a) Formación de un precipitado pardo de un probable uranato de oxina en medio alcalino. (2) Ensayo b) Precipitación de ferrocianuro de uranilo.

(1) Solución alcohólica al 1 por 100.

(2) F. FEIGL · Ob., cit., pág. 204.

Procedimiento: a) A dos gotas del extracto, en placa de ensayos, añadir una gota de oxina (solución alcohólica al cinco por ciento). Aparece lentamente un precipitado amarillo pardusco.

Molibdatos, vanadatos y wolframatos dan, en las mismas circunstancias, un color amarillo, pero no precipitado. Reacción buena cuando hay solo uranio; puede ser poco segura en presencia de los otros tres iones citados.

b) A tres gotas del extracto añadir otras de ClH diluído hasta que quede ácido. Añadir ahora ferrocianuro potásico dos normal. Precipitado o color pardo.

Los molibdatos dan la misma reacción, pero el precipitado obtenido con éstos es soluble en el hidróxido sódico diluído, mientras que el de uranio se transforma en $U_2O_7Na_2$ amarillo e insoluble.

7. MERCURIO

Fundamento: Ensayo a) Precipitación de mercurio metálico por reducción con estannito.

Ensayo b) Obtención de amalgama brillante sobre cobre metálico.

Procedimiento: a) A dos gotas de extracto añadir una de NaOH 2N y otra de cloruro estannoso. Precipitado negro inmediato.

El bismuto, que precipitaría Bi metálico, negro, no puede encontrarse aquí porque ha precipitado totalmente con el CO_3Na_2 . (El Te sería reducido lentamente en forma de polvo negro).

b) Poner una gota del extracto sobre una moneda de cobre y encima otra de ClH concentrado. Esperar dos minutos. Lavar con agua y frotar con un paño. Aparece una mancha blanca brillante.

De todos los metales capaces de depositarse sobre el cobre (Ag, Sb, Bi, As) sólo Sb y As pueden encontrarse en el extracto. El antimonio origina a lo sumo, mancha gris acerada y el arsénico gris negruzca, que tarda mucho en depositarse.

En presencia de wolframio o de molibdeno pueden aparecer precipitados o coloraciones azules o verdosas sobre la moneda. Esto no es obstáculo para la reacción, ya que desaparecen al lavar. Con molibdeno la mancha es menos brillante. El vanadio, en gran cantidad, puede interferir y origina una mancha más oscura.

Un resultado positivo para el mercurio indica que el catión está en forma de compuesto poco disociado. Puede saberse si existen los complejos I_4Hg^{2-} ó $(SCN)_4Hg^{2-}$ por las pruebas siguientes.

I_4Hg^{2-} : A dos gotas del extracto añadir una de NaOH 2N y otra de amoníaco diluído. Precipitado pardo.

$(SCN)_4Hg^{2-}$: Acidular cuatro gotas con ClH dil., añadir otra de sulfato de cinc normal y otra de nitrato de cobalto normal. Agitar. Precipitado azul de mercuritocianato de cobalto y cinc.

8. POTASIO

Fundamento: Precipitación de $Co(NO_2)_6K_2Na$, amarillo.

Procedimiento: En un tubo de ensayo se acidulan con ácido acético diez gotas del extracto sódico agitando para que se desprenda CO_2 . Comprobar que la mezcla queda débilmente ácida. Disolver en otro tubo un poco de cobaltinitrito sódico en gotas de agua destilada. Añadir esta solución sobre la primera. Precipitado amarillo.

El catión amonio da la misma reacción y debe estar completamente eliminado.

Si al acidular con acético aparece un precipitado, conviene separarle previamente. Cuando hay mucho vanadio, al acidular aparece un color amarillo pardo (a veces también un precipitado), que no perturba.

9. ESTAÑO

Puede encontrarse en el extracto sódico cuando se encuentra en forma de α —estánico, si bien por ebullición persistente con el carbonato sódico la mayor parte se habrá transformado en β —estánico, no soluble en el reactivo.

Aún cuando originalmente el problema contuviese Sn^{2+} , en el medio alcalino proporcionado por el carbonato sódico es oxidado por el oxígeno atmosférico a Sn^{4+} , o bien puede tener lugar la dismutación en Sn^0 y Sn^{4+} . De cualquier manera, el estaño que haya podido pasar es siempre tetravalente.

Fundamento: Ensayo a) Formación de una luminiscencia azul característica cuando se calientan los compuestos de estaño, sometidos a la acción del hidrógeno naciente, sobre llama del mechero Bunsen.

Ensayo b) Reducción a Sn^{+2} con hierro metálico y precipitación de Cl_2Hg_2 , o mercurio metálico, por adición de cloruro mercúrico.

Procedimiento: A tres gotas del extracto dispuestas en una depresión de la placa, se añaden 5 de ClH concentrado y un trocito de cinc (puro, exento de estaño, ¡ensayo en blanco!) Debe producirse efervescencia; en caso contrario, añadir una gota más de ClH concentrado. Llenar hasta la mitad un tubo de ensayo con agua del caño y agitar con él la mezcla. Introducir en un mechero de buen tiro la parte del tubo que ha estado sumergida en la mezcla reaccionante. En presencia de estaño, la superficie externa del tubo se cubre de un manto de luminiscencia azul.

Para el buen éxito del ensayo es necesario un mechero de buen tiro que tenga abierta por completo la entrada del aire.

b) A diez gotas de la solución añadir ClH concentrado hasta acidez fuerte. Introducir un alambre de hierro o hierro en polvo (éste es más reactivo). Calentar para que se inicie la reacción y dejar unos minutos desprendiendo hidrógeno. Si el hierro no es puro dejará residuo negro carbonoso. Trasvasar el líquido claro a otro tubo y hervir para que los po-

sibles iones de Mo de valencia inferior se reoxiden. Añadir gotas de $\text{Cl}_2\text{Hg}0,5\text{N}$. Precipitado blanco (Cl_2Hg_2), negro (Hg) o gris (mezcla de ambos) indican estaño.

Al reducir con hierro pueden aparecer precipitados azules por reducción de wolframatos o molibdatos (estos últimos cuando se encuentran junto a fosfatos). Se separan por centrifugación. Los molibdatos solos, sin fosfatos, pueden dar soluciones amarillo verdosas o violáceas. En este caso, hervir después de separar el hierro y antes de añadir Cl_2Hg . El vanadio da color verde azulado que, en general, no interfiere. En presencia de W, Mo o V es preferible separar previamente estos iones con cuprón en medio ácido.

10. ANTIMONIO

Se puede encontrar parcialmente en el extracto sódico cuando se añade exceso de carbonato o se separa el precipitado de carbonatos cuando aún está muy caliente la mezcla, y también en presencia de arseniatos que favorecen la disolución. Tiene tendencia a dar soluciones turbias que depositan mal por centrifugación. En presencia de ácidos orgánicos (tartratos, oxalatos, etc.) podrían pasar totalmente al extracto.

Por disminuir notablemente el potencial redox del sistema $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ en medio alcalino, el antimonio que llegue al extracto sódico será, en general, pentavalente.

Este catión se identifica mucho mejor en el grupo insoluble en nítrico y sólo se hacen aquí las reacciones siguientes a efectos de comprobación.

Fundamento: a) Depósito negro de antimonio metálico sobre lámina de estaño. b) Formación de un color o precipitado azul, de composición no conocida, con la rodamina B.

Procedimiento: a) Sobre lámina o papel de estaño se pone una gota de extracto y otra de ClH concentrado. Esperar unos minutos. Mancha negra que se intensifica con el tiempo.

El wolframio origina lentamente precipitado azul; el molibdeno color amarillo verdoso y posible precipitado azul; el vanadio, color amarillo y el mercurio mancha blanca. Al frotar suave con papel de filtro los precipitados y colores desaparecen y permanece la mancha negra del antimonio. El bismuto origina la misma mancha negra persistente, pero este catión no puede haber pasado al extracto sódico en ausencia de materia orgánica. La reacción no es muy sensible y para pequeñas cantidades de antimonio es necesario dejar mucho tiempo actuar la gota sobre el estaño.

b) Se acidulan 5 gotas del extracto con ClH dil., y se añaden 2 más en exceso. Se hierve para eliminar CO_2 . Se separa cualquier precipitado que pueda aparecer (WO_3 , etc.) Se añade, poco a poco y agitando, un volumen igual de Rodamina B (1). Esta cambia su color rojo por azul, o aparece un precipitado azul en presencia de antimonio. La reacción es más sensible si se extrae en benceno. Esta reacción es mucho más sensible que la a) pero falla frecuentemente. Es poco segura.

11. ALUMINIO

Sólo se encontrará en el extracto sódico si la adición de carbonato ha sido excesiva. La mayor parte habrá precipitado como hidróxido y el reconocimiento de esta solución sólo se llevará a cabo a efectos de comprobación.

Fundamento: Formación de una laca de color rosa entre el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el ácido aurintricarboxílico (aluminón).

Procedimiento: A medio ml de la disolución añadir una gota de aluminón (2) y después ácido acético hasta reacción ácida débil. Precipitado rojo rosado.

Si se ha puesto muy ácido, puede disolverse el precipitado si es pequeño. En este caso, adicionar gotas de NH_4OH diluí-

(1) Solución acuosa del reactivo al 0.01 por 100.

(2) Solución acuosa del reactivo al 0.1 por 100

do, agitar y calentar al baño de agua. Flocula el hidróxido de aluminio de color rosa.

Si hay estaño conjuntamente con aluminio, el precipitado es de color rosa violáceo.

Si hay estaño, pero no aluminio, puede obtenerse un precipitado de ligero color rosa al acidular con acético. Si ahora se añade NH_4OH en exceso, el precipitado queda blanco o blanco amarillento, que no puede confundirse con el rosado de aluminio.

Con el antimonio se obtiene un débil tono rosado al acidular con acético, que se desvanece al añadir amoníaco.

En presencia de cromatos el color es rojo naranja.

GRUPO SEGUNDO O CATIONES QUE PRECIPITAN CON EL ACIDO NITRICO

Cationes: Sb^{3+} y $^{5+}$ (Sb_2O_3 , Sb_2O_5); Sn^{4+} (SnO_3H_2) y Ti^{4+} (TiO_3H_2) incoloros.

Fundamento de la investigación: Si se trata el precipitado obtenido con carbonato sódico, con NO_3H concentrado y se calienta a ebullición, los compuestos de antimonio precipitan en principio los ácidos antimonioso y antimónico, blancos voluminosos, que con la ebullición se deshidratan parcialmente dando los respectivos anhídridos, al mismo tiempo que el precipitado disminuye de volumen y adquiere aspecto pulverulento. Si la ebullición se prolonga mucho, el precipitado toma color amarillo del pentóxido de antimonio. También los compuestos de estaño y de titanio pueden adquirir un tinte amarillento por ebullición persistente.

Los compuestos de estaño se oxidan y precipitan ácido metaestánnico blanco voluminoso y los de titanio precipitan, por ebullición prolongada, ácido metatitánico blanco pulverulento.

Conjuntamente pueden precipitar nitratos de bario, estroncio o plomo, blancos cristalinos, insolubles en el nítrico concentrado, o sales básicas diversas. Todos estos precipitados, excepto los de antimonio, estaño y titanio se disuelven al diluir y calentar. El de titanio puede disolverse parcialmente pasando hasta el grupo de los hidróxidos.

Si el wolframio no se ha separado bien, precipitará aquí en forma de WO_3 , amarillo, que tampoco se disuelve al diluir.

Cuando hay Fe^{2+} divalente en el problema y ha precipitado con el carbonato sódico un compuesto ferroso-férrico, negro, con frecuencia persiste aquí un precipitado amarillo parduzco de una sal básica de hierro que es fuertemente retenido especialmente por el ácido metaestánnico.

Los precipitados de este grupo, y en forma particular el de estaño, absorben fuertemente otros cationes, por lo que conviene dejarlos cierto tiempo en digestión al baño maría y lavarlos bien.

El precipitado lavado se disuelve en ácido clorhídrico más H_2O_2 fácilmente, excepto el WO_3 que permanece insoluble.

En porciones de la disolución se identifican Sb, Sn, y Ti.

ESQUEMA

Tratar el precipitado obtenido con CO_3Na_2 por NO_3H conc.—Hervir. diluir. calentar. centrifugar.

Residuo: SbO_4H_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 . *Solución:* Grupos siguientes:

SnO_3H_2 , TiO_3H_2

Lavar y disolver en

$ClH + H_2O_2$

En porciones independientes identificar los cationes.

1. ^a porción Antimonio	2. ^a porción Estaño	3. ^a porción Titanio
a) Con $S_2O_3Na_2$ precipitado rojo.	a) A la llama del mechero, luminiscencia azul.	a) con H_2O_2 , color amarillo naranja.
b) Con C. III más Cl_2Hg , precipitado negro.	b) Con Cl_2Hg previa reducción con hierro metálico, precipitado blanco, gris o negro.	b) con ácido cromotrópico, color rojo pardo.
c) Sobre lámina de estaño, mancha negra.		
d) Con Rodamina B, precipitado o color azul.		

Procedimiento: 1.—El precipitado obtenido con carbonato sódico, privado de la mayor parte de agua, se trata por cinco gotas de ácido nítrico concentrado, o más, según sea la cantidad de precipitado, y se calienta a ebullición a llama directa, con cuidado para evitar proyecciones, prosiguiendo la ebullición hasta reducir el volumen a la mitad (1).

Se diluye con un mililitro de agua más diez gotas de nitrato amónico y se deja al baño maría cinco minutos (2).

2.—El residuo precipitado ha de ser blanco, o ligeramente amarillento, y constituido por: SbO_4H_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , SnO_3H_2 , y TiO_3H_2 . (3).

Un precipitado amarillo vivo puede ser debido a WO_3 que llegó hasta aquí, y otro amarillo pardo, a pequeñas cantidades de sales básicas de hierro.

Se lava bien dos veces con agua caliente, un ml de cada vez, a la que se ha añadido tres gotas de nitrato amónico, poniendo en contacto todo el precipitado con el agua de loción.

Se trata el precipitado por un ml de ClH 1 : 1 más dos gotas de H_2O_2 y se calienta para ayudar a la disolución. Si hay

(1) Para precipitar cuantitativamente los cationes de este grupo sería necesario evaporar a sequedad. Esto tiene el inconveniente de que se formarían sales básicas diversas de otros cationes que luego serían difícilmente solubles. Las pequeñas cantidades de estaño o antimonio que puedan pasar a la solución, no molestan los ensayos del resto de los cationes. La solubilidad del Ti es mayor y por eso se prevé su identificación en el grupo de los hidróxidos.

Si no se ha verificado previamente la precipitación con carbonato sódico y se quisieran separar estos cationes de un líquido problema, sería necesaria la evaporación a sequedad después de la adición del ácido nítrico con los inconvenientes citados. La adición de NO_3H sobre un precipitado de hidróxidos de antimonio, estaño y titanio transforma rápidamente a éstos en los óxidos o ácidos insolubles correspondientes.

(2) Estos precipitados retienen cantidades notables de otros cationes y por eso, a veces, resultan coloreados. La digestión en el baño de agua solubiliza estas impurezas. Así mismo, si han precipitado algunos nitratos insolubles en el ácido concentrado (de bario y estroncio, principalmente) se disolverán al diluir.

El nitrato amónico tiene por objeto impedir la peptización del ácido metaestánnico.

(3) A pesar de tratar con ácido oxidante, parte del antimonio precipita al estado trivalente.

titanio se origina color amarillo naranja que desaparece al hervir. Si el problema contenía vanadio y no ha sido separado bien con el carbonato sodico, el color amarillo con H_2O_2 puede ser debido al vanadio retenido en este grupo.

Un residuo insoluble, amarillo pardo, será de sales básicas de hierro o de WO_3 . (1).

En porciones independientes de esta solución se identifican los cationes:

3. ANTIMONIO

Fundamento: Del ensayo a): Precipitación del oxisulfuro de antimonio, Sb_2S_2O , rojo, por tratamiento con tiosulfato sódico sólido, en medio ligeramente ácido.

Del ensayo b): Reducción del Hg^{2+} a mercurio metálico en medio alcalino fuerte y en presencia de complexona III, que impide la formación de óxido amarillo de mercurio y favorece la reducción. Para verificar este ensayo hay que reducir previamente el Sb^{3+} a Sb^{0} con sulfito sódico.

Del ensayo c) Precipitación del antimonio metálico, en forma de mancha negra, sobre lámina de estaño.

Del ensayo d) Formación de un precipitado o color violeta con Rodamina B, de composición no conocida.

Procedimiento: a). A cinco gotas de la solución se añaden gotas de NaOH 2N hasta reacción alcalina y luego gotas de solución saturada de C_2O_4HK hasta ligera reacción ácida

(1) Aquí pueden permanecer residuos insolubles cuando se trata de problemas inicialmente precipitados en forma de sales poco solubles no atacables por la ebullición con carbonato sódico: por ejemplo haluros de plata sulfatos alcalinotérreos, etc. El $ClAg$ y parte del $BrAg$ se disuelven en NH_4OH conc. y de esta disolución se precipita IAg tratando con IK . El sulfato de plomo se solubiliza en $ClNa$ concentrado y en la disolución se identifica Pb^{2+} con CrO_4K_2 . El SO_4Ba se disuelve en complexona III y NH_4OH dil. y en la disolución se comprueba Ba^{2+} por tratamiento con Cl_2Ca y CrO_4K_2 ... etc.

(pH de 5 a 6), más unos cristales de tiosulfato sódico. Hervir a la llama directa. Precipitado rojo oscuro. Si aparece aquí un precipitado pardo negruzco es que el obtenido con nítrico ha sido mal lavado y ha retenido cantidades importantes de otros cationes, principalmente bismuto, capaces de dar precipitados oscuros con el tiosulfato en las condiciones del problema. En este caso se centrifuga, se descarga el líquido, se añade al precipitado 4 gotas de NaOH y se calienta al baño de agua unos minutos para que el oxisulfuro de antimonio se disuelva formando tiosal. Separar por centrifugación el residuo y a la solución clara (suele quedar amarilla) añadir bioxalato potásico hasta acidez ligera y más tiosulfato sódico. Hervir. Aparece ahora el precipitado rojo, si bien más claro que el que debe resultar en la primera fase, porque aquí se mezcla el rojo con el blanco amarillento procedente del azufre originado por la destrucción de la tiosal del antimonio y la descomposición del exceso de tiosulfato. Este ensayo es común a cualquier grado de valencia del antimonio y no es perturbado por el estaño, por verificarse en presencia del ión oxalato.

La reacción es muy buena, pero hay que tener cierta práctica para que salga bien. Verificar un ensayo paralelo con una sal de antimonio.

Ensayo b). A cinco gotas de la solución se añaden varios cristales de sulfito y se hierve para reducir Sb^{5+} a Sb^{3+} (el Sn^{4+} no es reducido). Se añaden ahora seis gotas de complexona III, dos de $Cl_2Hg0,5N$ y una lentejita de NaOH. Agitar para disolver el hidróxido. Precipitado negro alrededor del NaOH que pronto se difunde por todo el líquido. Buena reacción.

El Sn^{2+} da la misma reacción, pero no puede encontrarse aquí porque todo el estaño es tetravalente después del tratamiento con NO_3H concentrado, y el ácido sulfuroso no lo reduce.

Esta reacción sólo la da el Sb^{3+} , que se oxida a Sb^{5+} reduciendo el Hg^{2+} a mercurio metálico, negro.

Ensayo c). Se pone **una** gota de la solución sobre lámina de estaño. Precipitado **negro** adherente.

El bismuto da la misma reacción, pero aquí, si se ha operado bien, sólo han podido quedar pequeñas cantidades del mis-

mo, por lo que una reacción lenta y débil no debe considerarse positiva. La reacción es poco sensible.

Ensayo d). A una gota de Rodamina B se añaden dos de la disolución. El reactivo cambia su color rojo naranja por otro azul violeta, o se origina un precipitado violeta. Reacción poco segura.

4. ESTAÑO

Se reconoce por los mismos ensayos a) y b) consignados en el número 9 del grupo primero.

5. TITANIO

Fundamento: a) Formación del complejo TiO_2^{2+} , de color amarillo naranja, con el agua oxigenada.

b) Formación de un color rojo pardo con el ácido cromotrópico.

Procedimiento: a) A tres gotas de la solución, en placa, se añaden otras tres de ácido sulfúrico diluido y una de H_2O_2 al tres por ciento. Color amarillo naranja. Si ha quedado vanadio, la reacción es la misma.

b) Se pone sobre papel de filtro una gota de la solución y encima otra de ácido cromotrópico (solución acuosa al cinco por ciento). Color pardo rojizo claro en presencia de titanio, que se acentúa con el tiempo.

El vanadio produce color amarillo que no interfiere la apreciación del color del titanio cuando la reacción se verifica sobre papel de filtro.

GRUPO TERCERO O CATIONES QUE PRECIPITAN CON EL ACIDO CLORHIDRICO

Cationes: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} (incolores).

Fundamento de la investigación.—Al tratar con ClH diluido la disolución nítrica de los cationes, precipitarán los correspondientes cloruros de plata, plomo y mercurioso.

Debido a la abundancia de anión nitrato aquí existente, el plomo sólo precipitará cuando su concentración sea elevada y la mayor parte del mismo pasará al grupo cuarto donde se separa en forma de sulfato.

La existencia aquí de ión mercurioso es problemática, ya que aún cuando originalmente le contuviera el problema, al tratar con carbonato sódico en el grupo primero se habrá dismutado en mercurio metálico y catión mercúrico. Al tratar el mercurio precipitado por el ácido nítrico, se formarán iones Hg_2^{2+} ó Hg^{2+} , lo que depende de la concentración de metal y del tiempo de ebullición. Generalmente, se origina ión Hg^{2+} , a no ser que sea abundante la cantidad de mercurio metálico precipitado.

De otra parte, la identificación de mercurioso en este grupo no prueba que el problema lo contenga, ya que puede provenir de la disolución del mercurio metálico precipitado por la reducción de complejos mercúricos en el tratamiento con carbonato sódico, conforme se ha indicado en el lugar correspondiente (página 115).

Por esta razón, el catión mercurioso debe ser reconocido por ensayo directo, como se indica al final de esta marcha.

Tratando el precipitado de cloruros por agua caliente se solubiliza el cloruro de plomo, que se identifica en la solución por el precipitado amarillo que origina con cromato potásico.

El residuo de cloruro de plata y cloruro mercurioso se trata por NH_4OH en el que el ClAg se disuelve formando el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y el Cl_2Hg_2 ennegrece por precipitar mercurio metálico por dismutación, ennegrecimiento que es suficiente para su caracterización.

La disolución amoniacal se divide en dos partes. A una se añade ioduro potásico y precipitará ioduro de plata, amarillo pálido, en virtud del bajo producto de solubilidad de este precipitado. A la otra se añade ClH dil. hasta acidez. Reprecipitará el Cl Ag al neutralizar el hidróxido amónico.

ESQUEMA DE LA SEPARACION

A la disolución nítrica se añade ClH 2N hasta precipitación total.

Precipitado: ClAg, Cl₂Hg₂, Cl₂Pb. *Solución:* Los cationes de los grupos restantes.

Tratar por agua caliente

Residuo: ClAg, Cl₂Hg₂ *Solución:* Cl₂Pb - Se identifica
Tratar por NH₄OH Pb²⁺ con CrO₄K₂

Residuo: Hg + ClHg(NH₂) negro. *Solución:* Ag(NH₃)₂⁺
Añadir IK.—Precipitado blanco
amarillo de IAg.

Procedimiento: 1.—A la disolución nítrica del precipitado obtenido con carbonato sódico —o al problema original previamente ácido si no se ha tenido necesidad de separar los dos primeros grupos— se añaden cuatro gotas de ClH dos normales y se agita. Se calienta suavemente para favorecer la coagulación de los cloruros, se deja enfriar para que precipite el Cl₂Pb y se centrifuga.

Se pasa el líquido a un tubo etiquetado “grupo cuatro y siguientes”.

El precipitado puede ser: blanco cuajoso, que puede tomar un tinte violáceo por exposición a la luz, de ClAg; cristalino, en forma de agujas, de Cl₂Pb y denso pulverulento de Cl₂Hg₂.

Se lava con un ml. de agua fría a la que se ha añadido una gota de ClH diluido (efecto de ión común).

2.—Se trata el precipitado por un ml. de agua hirviente, centrifugando cuando aún está caliente. Se pasa el líquido claro a un tubo y se añade dos gotas de cromato potásico 0,5N. Precipitado amarillo indica **plomo**.

3.—Al residuo procedente de separar el plomo se añade un ml. de NH_4OH dos normal, poniendo bien en contacto el precipitado con el reactivo. Se centrifuga.

Un precipitado negro intenso inmediato indica **mercurioso**, reacción suficientemente sensible y específica en este grupo, por lo que no se necesita más comprobación.

4.—El líquido claro anterior se divide en dos partes. A una añadir dos gotas de $\text{IK}0,5\text{N}$. Precipitado blanco ligeramente amarillo indica la presencia de **plata**. Aunque el ioduro de plata es amarillo, en presencia de amoníaco tiene color más bien blanco. A la otra, adicionar ClH dil, hasta acidez. Precipita nuevamente Cl Ag .

Todas estas operaciones pueden efectuarse más rápidamente utilizando un microfiltro en lugar de centrifugar.

GRUPO CUARTO: CATIONES QUE ORIGINAN SULFATOS INSOLUBLES

Cationes: Ba, Sr, (Ca), Pb, incoloros.

Fundamento del análisis.—Si se añade ácido sulfúrico diluído, o un sulfato alcalino, al líquido procedente de separar el grupo tercero, precipitarán los sulfatos alcalinotérreos y el de plomo. El sulfato de bario, por ser el más insoluble, precipita enseguida, aún en frío; los de estroncio y plomo, sólo precipitan después de calentar, a no ser que su concentración sea elevada; el de calcio, en general, no precipitará, y sólo lo hará cuando existen grandes cantidades de catión o se añada alcohol abundante.

El alcohol favorece también la precipitación de los sulfatos de plomo y estroncio, pero tiene el inconveniente de coprecipitar sales básicas de cationes hidrolizables, principalmente bismuto, cuya separación aquí puede ser incluso total, aparte de introducir cantidades abundantes de un líquido orgánico en el problema cuya eliminación es necesaria antes de emprender la separación del grupo de los hidróxidos. Por esta razón, no se emplea el alcohol en este esquema y se prevé la investigación del calcio en el grupo de los complejos amoniacaes.

Dada la elevada acidez del problema al llegar a este grupo (ácido nítrico concentrado añadido en el grupo segundo y ácido clorhídrico diluído en el tercero), es preferible utilizar como precipitante el sulfato amónico en lugar del ácido sulfúrico. Una

calefacción moderadamente prolongada asegura la precipitación del plomo y del estroncio.

Tratando el precipitado con agua fría, se disuelve el posible SO_4Ca precipitado, identificando en la solución el Ca^{2+} con oxalato amónico.

En el residuo de sulfatos se extrae el plomo por tratamiento con solución saturada de cloruro sódico en la que el SO_4Pb se disuelve por formación del complejo $\text{Cl}_4\text{Pb}^{2-}$ y en esta disolución se identifica el catión por precipitación con cromato potásico. Es preferible utilizar el ClNa para solubilizar el sulfato de plomo en lugar de acetato amónico, o del hidróxido sódico, porque el acetato disuelve también al sulfato de estroncio, particularmente en presencia de plomo (1), y el hidróxido sódico origina un medio alcalino excesivo que posteriormente causaría dificultades en la separación de estroncio y bario.

Si el residuo que contiene los sulfatos de estroncio y bario se trata con complexona III a un pH 5,6, se disuelve el primero y no el segundo (1). Este hecho se fundamenta en que es más estable el complejo de estroncio ($\text{pK del } \text{YSr}^{2-} = 8,63$) que el de bario ($\text{pK del } \text{YBa}^{2-} = 7,76$), y más soluble el SO_4Sr ($\text{pPs} = 6,56$) que el SO_4Ba ($\text{pPs} = 10$). El pH se fija mediante un indicador mixto adecuado.

Si a la solución que contiene el complejo YSr^{2-} se acidula con SO_4H_2 se destruye el complejo y precipita SO_4Sr . También se puede conseguir esta precipitación añadiendo a la solución un catión que forme complejo más estable con la complexona y que desplace al Sr^{2+} . El sulfato de cadmio es el reactivo más adecuado. Es preferible esta reacción a la primera, por la tendencia que tienen las soluciones de complexona III de precipitar el ácido etilendiamintetraacético cuando se añade cantidad suficiente de ácido fuerte. Este precipitado (cristalino en forma de agujas) puede confundir al poco práctico.

El residuo con el posible SO_4Ba se trata, en medio amoniacal y en caliente, por complexona III, con lo que el SO_4Ba se

(1) Este hecho, así como el método de reparación e identificación de los sulfatos de bario y estroncio que se exponen aquí, han sido investigados por el autor en colaboración con M. Alvarez Bartolomé y R. Moro García. Los resultados obtenidos constituyen un trabajo actualmente en prensa en los Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química.

disuelve. En la disolución se identifica el bario por precipitación con cromato potásico, previo desplazamiento de su complejo por el cloruro cálcico, ya que el catión Ca^{2+} forma complejo más estable, o bien se precipita el SO_4Ba por simple acidulación con ClH .

ESQUEMA DE LA SEPARACION

Problema + $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ - Calentar - Centrifugar.

<p><i>Precipitado:</i> SO_4Ba, SO_4Sr, SO_4Pb. (SO_4Ca) blancos. Se trata por agua fría.</p>	<p><i>Solución:</i> Grupos siguientes.</p>
<p><i>Residuo:</i> SO_4Ba, SO_4Sr, SO_4Pb. Se trata por ClNa.</p>	<p><i>Solución:</i> Ca^{2+} Se identifica con oxalato</p>
<p><i>Residuo:</i> SO_4Ba, SO_4Sr. Se trata por complexona III a pH 5,6.</p>	<p><i>Solución:</i> $\text{Cl}_2\text{Pb}^{2-}$ Se identifica con CrO_4K_2</p>
<p><i>Residuo:</i> SO_4Ba Disolver en NH_4OH más complexona III e identificar el catión con $\text{Cl}_2\text{Ca} + \text{CrO}_4\text{K}_2$, o con ClH.</p>	<p><i>Solución:</i> Y Sr^{2-} Identificar el catión con SO_4H_2 o con SO_4Ca.</p>

Procedimiento: 1.—Al líquido procedente de separar el grupo anterior, añadir 10 gotas de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, calentar a ebullición a fuego directo y dejar luego al baño de agua durante cinco minutos por lo menos. El bario precipita enseguida; el estroncio y el plomo tardan en precipitar. El calcio puede no hacerlo. Centrifugar y descargar el líquido que se reserva para el grupo quinto.

2.—Tratar el precipitado dos minutos por un ml. de agua fría. Centrifugar. Descargar el líquido, alcalinizar con gotas de

amoníaco, añadir cinco gotas de oxalato amónico saturado y calentar. Precipitado blanco de C_2O_4Ca .

Continuar el tratamiento con agua fría hasta eliminación de la acidez del precipitado.

3.—Tratar el residuo por un ml. de solución saturada de $ClNa$. Calentar. Centrifugar. Extraer el líquido y añadir gotas de CrO_4K_2 . Precipitado amarillo de CrO_4Pb . ¡Comprobar que no queda plomo en el residuo!

4.—Tratar el residuo por diez gotas de complexona III al cinco por ciento, una gota de indicador y gotas de $NaOH$ 0,05N hasta color verde sin añadir una sola gota de exceso. Calentar cinco minutos al baño de agua. Si se pone violeta al calentar, añadir más $NaOH$ hasta justa recuperación del color verde (1). Centrifugar. Dividir el centrifugado en dos partes a) y b).

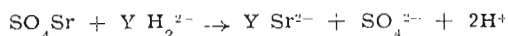
a) Añadir SO_4H_2 diluido hasta color violeta y calentar. Precipitó blanco de SO_4Sr . Cuando hay pequeña cantidad, aparece turbidez que no se aprecia bien sobre el fondo violeta de la solución. En este caso, centrifugar para apreciar el precipitado formado.

b) Añadir cinco gotas de solución de SO_4Cd 2N. Precipitado o turbidez blanca.

5.—Un residuo puede ser de SO_4Ba , o bien de SO_4Sr no extraído en 4. Añadir cinco gotas de NH_4OH conc. y medio ml. de complexona III. Calentar al baño de agua hasta disolución. Adicionar más amoníaco y complexona si el precipitado es abundante y tarda en disolverse. Dividir la disolución en dos partes a) y b).

(1) El indicador es una mezcla de volúmenes iguales de soluciones alcohólicas de rojo de metilo al 0.2 por 100 y de azul de metileno al 0.1 por 100. Este indicador pasa del color violeta rojizo que tiene a pH inferior a 5.2 a color azul sucio a pH \approx 5.4 y a verde a pH \approx 5.6.

El retorno del color violeta obedece al incremento de la acidez por desplazamiento de protones al formarse el complejo:



No debe añadirse un exceso de $NaOH$ porque podría disolverse algo de SO_4Ba .

a) Añadir ClH diluido justo hasta acidez. Precipitado blanco de SO_4Ba (2).

b) Añadir cuatro gotas de cromato potásico 0,5N y varias de cloruro cálcico dos normal. Precipitado amarillo de cromato de bario.

(2) No conviene añadir exceso de ClH porque podría precipitar el ácido Y H_2 . Si algo de estroncio llegó hasta aquí, no precipitará ahora SO_4Sr , y si lo hace, es al cabo de mucho tiempo.

GRUPO QUINTO O DE LOS HIDRÓXIDOS

Cationes: Fe^{3+} amarillo rojizo; Cr^{3+} , verde oscuro, verde grisáceo o verde violáceo; Al^{3+} , Bi^{3+} y Ti^{4+} (parcialmente), incoloros; (Mn^{2+} , incoloro o rosado débil en gran concentración).

Fundamento de la investigación.—En presencia de sales amónicas y con hidróxido amónico en ligero exceso precipitan los cationes de este grupo al estado de hidróxidos, separándose así de los que forman complejos amoniacales estables o de aquellos cuyo hidróxido es bastante soluble y su producto de solubilidad no se alcanza por la disminución en la concentración de OH^- originada por la presencia de abundante catión amonio (efecto de ión común).

El Mn^{2+} , en principio, no precipita en estas condiciones, pero debido al incremento del poder reductor del sistema $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ en medio alcalino, el oxígeno atmosférico va oxidando gradualmente al Mn^{2+} originando la precipitación parcial de ácido manganoso o de manganitos diversos, con lo que este catión se repartiría entre los grupos quinto y sexto. Para evitar esto y lograr que todo el manganeso quede en este grupo, una vez formados los complejos amoniacales se añade peróxido de hidrógeno. El agua oxigenada hay que añadirla después de adicionar el hidróxido amónico y calentar, y no antes, porque entonces se corre el riesgo de que precipiten en este grupo cantidades apreciables de cobalto y níquel al estado de hidróxidos trivalentes, cosa que no tiene lugar, o se verifica en menor

grado, cuando dichos elementos han formado los correspondientes complejos amoniacales.

Debido al carácter gelatinoso de algunos hidróxidos de este grupo (los de hierro, aluminio y cromo), y también a la tendencia que tiene el ácido manganoso de formar manganatos de cinc y de calcio insolubles en medio amoniacal, pueden quedar retenidas aquí cantidades notables de cationes del sexto grupo cuando el precipitado de hidróxidos es muy abundante. En este caso conviene recuperarlos, disolviendo el precipitado en ClH y efectuando una reprecipitación.

Así mismo, si la separación de los aniones con carbonato sódico no ha sido correcta, pueden precipitar aquí wolframatos, vanadatos, molibdatos, arseniatos o fosfatos de calcio y magnesio, principalmente, en pequeña cantidad.

No es conveniente adicionar un exceso de NH_4OH porque el cromo tiene tendencia a dar complejos amoniacales de color malva, y el hidróxido de aluminio podía péptizarse. Una suave calefacción, después de la adición del amoníaco evita, en general, estos inconvenientes.

El precipitado de hidróxidos se disuelve en ClH y en porciones independientes de la solución se identifican los cationes. El reconocimiento del aluminio exige una separación previa porque su reacción con aluminón puede ser interferida por los restantes, bien por el color del hidróxido (Fe , Cr) o porque formen laca parecida (Bi). Esta separación se logra aprovechando el carácter anfótero acusado del $\text{Al}(\text{OH})_3$; basta tratar con ligero exceso de NaOH para que se forme aluminato y en esta solución se reconoce el aluminio. También es necesaria esta separación con NaOH —en este caso en presencia de H_2O_2 — para reconocer el cromo cuando coexiste con cobalto.

Antes de empezar este grupo el problema debe estar exento de materia orgánica y de aniones que puedan impedir la precipitación de algunos hidróxidos (fluoruros) o que formen sales insolubles en medio amoniacal con algunos cationes del cuarto (fluoruros, fosfatos, arseniatos, etc.) circunstancia que ya se ha tenido en cuenta en la preparación del problema y en el tratamiento con carbonato sódico.

ESQUEMA

Al líquido procedente del cuarto grupo se añade NH_4OH concentrado en ligero exceso. Calentar. Añadir gotas de H_2O_2 . Calentar nuevamente. Centrifugar.

Precipitado: Hidróxidos del grupo quinto:
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -pardo rojizo.
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -blanco gelatinoso.
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -verde grisáceo.
 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ -blanco.
 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -blanco
 MnO_3H_2 -negro parduzco.

Se disuelve en ClH y en porciones independientes se investigan

1. ^a porción	2. ^a porción	3. ^a porción
Fe^{3+}	Bi^{3+}	Cr^{3+}
a) Con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ precipitado azul.	a) Con Iodocincó-nico. precipitado naranja.	a) Con Ccn Complejona III. color violeta.
b) SCNK . color rojo.	b) Con estannito precipitado negro.	b) Con $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ color anarillo; mas H_2O_2 . color azul fugaz.
4. ^a porción	5. ^a porción	6. ^a porción
Ti^{4+}	Al^{3+}	Mn^{2+}
a) Con H_2O_2 color amarillo rojizo.	Con aluminón. previa separación con NaOH . laca rosada.	a) Con bioxalato color rojo.
b) Con ácido cromotrópico color pardo rojizo.		b) Con NaOH , H_2O_2 y bencidina color azul.

Procedimiento: 1.—Al líquido procedente del grupo cuarto se añade, poco a poco y agitando, NH_4OH concentrado hasta que el líquido tenga olor a amoníaco después de agitar, más un exceso de cinco gotas (1). Calentar al baño de agua dos minutos. Añadir tres gotas de H_2O_2 y calentar otro minuto. Centrifugar. Si el precipitado es muy voluminoso, disolver en ClH diluido, añadir gotas de una sal amónica (cloruro, nitrato, o sulfato) y repetir la precipitación. Centrifugar. Añadir el líquido al obtenido en la primera precipitación y guardarle para el grupo sexto. (2)

2.—Se lava el precipitado con agua caliente a la que se añade una gota de NH_4OH diluido. Se trata por 1,5 ml. de ClH diluido, calentando para ayudar a la disolución. Si algo de MnO_3H_2 permaneciera insoluble añadir una sola gota de H_2O_2 para disolverle, hirviendo ahora para descomponer el exceso de peróxido.

3. HIERRO

(Fe^{3+}): **Fundamento:** Ensayo a) Formación de un precipitado de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3\text{Fe}_4$, azul de Prusia, por tratamiento con ferrocianuro potásico. Ensayo b) Color rojo intenso del complejo $(\text{SCN})_6\text{Fe}^{3+}$, por adición de exceso de SCNK .

Procedimiento: a) A dos gotas de la solución, en placa, se añade una de ferrocianuro potásico 2N. Precipitado azul oscuro. Reacción segura.

(1) Al llegar a este grupo el problema tiene ya cantidad suficiente de sales amónicas (nitrato amónico adicionado en el grupo segundo y sulfato amónico en el cuarto); pero si no hubo necesidad de separar esos grupos debe adicionarse aquí un poco de cloruro amónico sólido antes de añadir el hidróxido amónico.

Las sales amónicas tienen las siguientes finalidades: a) disminuir, por efecto de ión común, la concentración de OH^- y evitar que precipiten aquí algunos hidróxidos de cationes del grupo siguiente, b) formar con el NH_4OH una solución reguladora de pH adecuado para la precipitación de los hidróxidos de este grupo; c) servir de electrolito floculante de los hidróxidos que tienden a peptizarse, d) ayudar a la disolución de las posibles sales amido-mercúricas que pudieran precipitar aquí.

(2) Un precipitado pardo negro al añadir el agua oxigenada indica la posible existencia de Mn. y un color rojo claro, la de Co.

b) A dos gotas de la solución añadir cuatro de SCNK0,5N. Color rojo oscuro.

Los colores azul y rojo deben ser intensos. Una débil tonalidad azul verdosa, o un ligero color rojo rosado no son reacciones positivas, y a lo sumo, indicarán indicios del catión, que muy bien pueden proceder de las impurezas de los reactivos.

El Bi^{3+} origina color amarillo con el tiocianato, y el titanio, amarillo naranja con tiocianato y pardo con ferrocianuro, que no interfieren. La reacción es segura.

4. BISMUTO

Fundamento: Ensayo a) Formación de un precipitado rojo naranja de fórmula $\text{I}_3\text{Bi}\cdot\text{B}\cdot\text{IH}$, en la que B representa el alcaloide cinconina, cuando se trata el problema con reactivo iodo-cincónico (solución de yoduro potásico y cinconina). (1)

Ensayo b) Reducción a bismuto metálico, negro, por el estannito sódico.

Procedimiento: a) A dos gotas del reactivo iodo-cincónico, depositados en placa, añadir una de la disolución. Precipitado naranja. Si hay Fe^{3+} puede dar color rojizo por liberación de yodo. En este caso añadir un poco de fluoruro sódico antes de adicionar el problema. Si hasta aquí ha llegado Hg^{2+} puede originar precipitado rojo de I_2Hg que se disuelve totalmente en ligero exceso de reactivo. Un color amarillo claro (presencia de Pb^{2+} ó Sn^{2+}) no es reacción positiva.

El ensayo es bueno y seguro.

b) En la depresión de una placa se ponen dos gotas de Cl_2Sn (comprobar que, efectivamente, el estaño es divalente porque precipita con Cl_2Hg) y después las suficientes de NaOH 2N para disolver el precipitado de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ que inicialmente se forma. Comprobar que la solución queda alcalina. Añadir ahora una gota de solución y agitar. Precipitado negro. Si ha quedado mercurio en este grupo dará la misma reacción. El ensayo es bueno.

(1) Un gramo de cinconina se disuelve en 100 ml de agua acidulada con nítrico, en caliente y después se añaden dos gramos de yoduro potásico.

5. CROMO

Fundamento: a) Formación del complejo YCr^- , en medio ácido, de color violeta intenso al calentar, tratando con complexona III.

b) Formación de cromato alcalino por la acción del H_2O_2 en presencia de NaOH y reconocimiento del CrO_4^{2-} con el mismo H_2O_2 en medio ácido.

Procedimiento: a) A tres gotas de la solución se añaden seis de complexona III al 5 por 100 y se calienta al baño de agua. Color violeta que se intensifica con el tiempo. Reacción buena y segura, salvo si ha quedado retenido cobalto en cantidad importante. En este caso, si no se ha eliminado al calentar el exceso de H_2O_2 añadido en la precipitación, puede aparecer lentamente un color violeta debido a un complejo de Co^{3+} .

b). A cuatro gotas de la solución añadir otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina, más dos gotas de peróxido de hidrógeno. Hervir. Centrifugar. Si hay cromo, el líquido será amarillo. Se comprueba el cromo añadiendo gotas de esta solución amarilla sobre una mezcla de cinco gotas de SO_4H_2 diluido, una de H_2O_2 y diez de eter, agitar. Color azul en el eter.

6. TITANIO

Se verifican las mismas reacciones con H_2O_2 y con ácido cromotrópico consignadas en el núm. 5 del grupo segundo.

Procedimiento: A cinco gotas de la solución se añaden dos de H_2O_2 al tres por ciento. Color amarillo naranja.

La presencia de Fe^{3+} puede perturbar la apreciación del color; en este caso, añadir antes dos gotas de ácido fosfórico conc. para enmascarar el Fe^{3+} . Si el color del cromo impide la observación del color amarillo naranja, se separa previamente aquel tratando las cinco gotas por otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina, dos de H_2O_2 y hervir. Se forma cromato alcalino, soluble, que se separa por centrifugación. El precipitado, que con-

tiene todo el titanio, se disuelve en sulfúrico y en la disolución se verifica la reacción con agua oxigenada. Cuando ha quedado vanadio en el precipitado de carbonatos (grupo primero) puede llegar hasta aquí dando la misma reacción con H_2O_2 . En este caso se verifica el siguiente ensayo con ácido cromotrópico.

A una gota del problema sobre papel de filtro, se añade otra de ácido cromotrópico (solución acuosa al cinco por ciento). Color pardo rojizo que se acentúa con el tiempo. El vanadio, dará a lo sumo, color amarillo o amarillo parduzco si su concentración es grande. El catión férrico origina color verde intenso que puede perturbar y el uranilo, color pardo. En este caso se mezclan en un tubo de centrífuga dos gotas del problema con una de cloruro estannoso y se calienta suavemente para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} y el posible U^{VI} (un poco puede llegar hasta aquí) a U^{IV} . Se centrifuga, y sobre el líquido claro se realiza el ensayo con ácido cromotrópico sobre papel de filtro.

7. ALUMINIO

Se realiza la reacción con aluminón cuyo fundamento se ha expuesto en el número 11 del grupo primero. Previamente hay que separar el catión por tratamiento con exceso de hidróxido sódico.

Procedimiento: A cinco gotas de la solución añadir otras de NaOH 2N hasta reacción alcalina más tres gotas en exceso. Hervir suavemente para que el posible cromito azul, que haya podido formarse, reprecipite $Cr(OH)_3$. Centrifugar. Al líquido claro e incoloro añadir dos gotas de aluminón y luego ácido acético hasta reacción débilmente ácida, y posteriormente NH_4OH 2N hasta neutralidad o reacción alcalina débil. Calentar al baño de agua. Precipitado rosado.

Una precipitación muy débil debe achacarse a impurezas del hidróxido sódico o de otros reactivos.

8. MANGANESO

Se sospecha su presencia por el precipitado negro parduzco obtenido al añadir H_2O_2 en la precipitación de este grupo.

Fundamento: Ensayo a) Formación del azul de bencidina por oxidación de la base orgánica por el Mn_2O_3 (MnO_2). Ensayo b) Formación del complejo $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$, de color violeta. En ambos ensayos es necesario precipitar antes MnO_2 ó Mn_2O_3 .

Procedimiento: A medio ml. de la solución se añaden gotas de NaOH hasta alcalinidad y luego dos de H_2O_2 . Hervir. Un precipitado negro o pardo oscuro indica la posible presencia de manganeso. Centrifugar y lavar bien el precipitado hasta que quede exento del exceso de álcali.

a) Sacar un poco del precipitado con un agitador y disponerlo sobre un papel de filtro. Añadir una gota de solución acética de bencidina al 0,05 por 100. Color azul verdoso. El cobalto, si hubiese quedado en este grupo, daría una reacción análoga.

b) Al resto del precipitado, añadir medio ml. de la solución saturada de bioxalato potásico. Agitar y dejar estar sin calentar. Lentamente el precipitado de manganeso se disuelve dando color violeta rosado. Reacción específica en este grupo.

Observación: A veces puede obtenerse en este grupo un pequeño precipitado con el hidróxido amónico que no responde a ninguna de las reacciones de identificación. En este caso, es lógico pensar que se trata de sales de cationes del grupo sexto originados por aniones mal separados (fosfatos, vanadatos, wolframatos o molibdatos principalmente), o bien, si el precipitado es amarillo, a uranio que no ha pasado totalmente al grupo primero. En todo caso, la pérdida de iones que esto significa no es grande y éstos pueden ser reconocidos en su grupo correspondiente.

GRUPO SEXTO O DE LOS COMPLEJOS AMONIACALES

Cationes: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, azul intenso; $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, azul más claro; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, rojizo; $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{X}_4\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2-}$ (anión en el que X significa un radical negativo monovalente), Ca^{2+} , Mg^{2+} , incoloros.

Puede tener el líquido de este grupo ligero color violáceo debido a pequeñas cantidades de cromo en forma de complejos aminados cuando la cantidad de este catión es grande o se añadió gran exceso de hidróxido amónico.

Fundamento de la investigación.—Los cationes de este grupo se reconocen en porciones independientes del líquido amoniacal mediante reacciones escogidas para no ser mutuamente interferidas. Debe seguirse el orden que se consigna en la identificación para saber qué precauciones se han de tomar cuando un catión interfiere reacciones posteriores.

Los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} exigen una previa separación con PO_4HNa_2 ; con ese reactivo, en frío y en medio amoniacal, sólo precipitan los dos cationes citados. La tendencia del fosfato amónico magnésico a formar soluciones sobresaturadas, obliga a una enérgica agitación antes de dar como negativa la reacción. El precipitado de fosfatos obtenido se disuelve en acético 6N y en una parte de la solución se identifica el Ca^{2+} por el precipitado obtenido con oxalato amónico, y en la otra el Mg^{2+} por sus reactivos, amarillo de titanio y magnesón. Concentraciones grandes de calcio pueden interferir en los ensayos del magnesio, en cuyo caso se verifican éstos en el líquido procedente de filtrar el oxalato cálcico.

ESQUEMA

Se toman porciones independientes del líquido de este grupo.

1.ª porción	2.ª porción	3.ª porción	4.ª porción	5.ª porción	6.ª porción	7.ª porción
Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺
a) Color azul intenso de la solución. b) AcH + Fe (CN) ₆ K ₄ . Prec. pardo rojizo. c) Benzoinoxima. Color verde.	a) C. III. Color violeta. b) SCNK + alcohol color azul.	Dimetilgloxima Ppdo. rosa.	Montequi A y B en medio ácido. Ppdo. violeta.	a) Cl ₂ Su. precipitado negro. b) Moneda de cobre, mancha blanca brillante.	SN ₂ . Precipitado amarillo.	Precipitar con PO ₄ HNa ₂ . Centrifugar. disolver en acético 1) Ca ²⁺ con C ₂ O ₄ ²⁻ . Precipitado blanco. 2) Mg ²⁺ con a) amarillo de titano. Ppdc. rojo. b) Magnesón: Ppdo. azul.

1. COBRE

El color azul intenso de la solución es suficiente prueba de su existencia, salvo en el caso de que haya níquel cuyo complejo amoniacal es parecido.

Se confirma con los ensayos a) y b).

Fundamento: Ensayo a) Precipitación del ferrocianuro cúprico, pardo-rojizo, en medio actico. Ensayo b) Precipitado verde de un complejo interno con la α -benzoinoxima (cuprón).

Procedimiento: a) A dos gotas de la disolución se añade ácido acético hasta acidez y luego dos gotas de ferrocianuro potásico. Precipitado rojizo.

El Co^{2+} da color verde grisáceo; el Ni^{2+} , verde; el Zn^{2+} , blanco; el Cd^{2+} , blanco amarillento; el Hg^{2+} , blanco. Generalmente, el precipitado de cobre destaca sobre todos los demás. En caso de duda, centrifugar y añadir al precipitado gotas de amoníaco concentrado. Se disuelve el precipitado dando un color azul.

b) Sobre una tira de papel de filtro disponer una gota de cuprón, solución alcohólica al 5 por 100, y encima otra de la disolución. Mancha verde claro. Reacción muy buena.

2. COBALTO

Fundamento: Ensayo a) Formación del complejo YCo^- de color violeta, en medio alcalino, con la complexona III.

Ensayo b) Color azul del complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ con tiocianato potásico o amónico en medio alcohólico o acetónico.

Procedimiento: a) A cinco gotas de la disolución se añaden diez de complexona III al 5 por 100 y dos de agua oxigenada. Calentar al baño de agua unos minutos. Aparece pri-

mero un color azul que lentamente vira al violeta, cuya intensidad depende de la cantidad de Cobalto.

El color azul del complejo amoniacal del cobre no interfiere porque casi se desvanece al adicionar la complexona. Sin embargo, el azul del níquel se intensifica, pero no vira al violeta como lo hace el cobalto. El cromo no puede interferir aún cuando haya pasado hasta aquí porque el color violeta que origina con la complexona III solamente se forma en medio ácido. La reacción es muy segura si se tiene la precaución de que el medio esté siempre alcalino.

Se acidulan con acético cuatro gotas de la disolución y se hierve. Añadir, poco a poco y agitando, esta mezcla sobre un volumen doble de otra preparada en el acto disolviendo unos cristales de SCNK en alcohol. Color azul o azul verdoso intenso. Buena reacción.

3. NIQUEL

Fundamento: Precipitado rojo rosado con la dimetilglioxima por formación de un complejo interno.

Procedimiento: A una gota de la disolución, en placa, añadir dos de dimetilglioxima, solución alcohólica al 5 por 100. Precipitado rojo rosado.

La reacción es sensible y segura. El catión ferroso da un color rojo que perturba, pero dicho catión no puede encontrarse aquí puesto que ha sido oxidado en el grupo segundo al tratar con nítrico. El cobre y el cobalto dan coloraciones o precipitados pardos con el reactivo. En este caso, adicionar cuatro gotas de dimetilglioxima. El color rosado del níquel se destaca siempre, excepto cuando hay muy pequeñas cantidades del elemento frente a otras mucho mayores de los cationes interferentes. Aún en este caso extremo, es posible reconocer el níquel si el ensayo se efectúa sobre papel de filtro de la manera siguiente: se pone una gota del reactivo sobre el papel, se deja secar la mancha y encima se deposita otra del líquido. La mancha roja del níquel se destaca.

4. CINC

Fundamento: Precipitación de un mercuritiocianato mixto de cobre y cinc de color violeta, en medio ácido diluído.

Procedimiento: A cuatro gotas de la solución, en tubo, se añaden en este orden, y no al revés, gotas de ácido sulfúrico diluído hasta acidez (¡comprobar que la mezcla queda ácida después de agitar!), una sola gota del reactivo A y cuatro del reactivo B de Montequi. (1) Frotar las paredes del tubo con un agitador. Lentamente aparece un precipitado de violeta claro a violeta oscuro, casi negro, tanto más claro cuanto más cinc haya.

Hay que agitar un rato por la tendencia del precipitado a formar soluciones sobresaturadas. Si el líquido queda alcalino, se obtendrán precipitados blanco-amarillos de sales de mercurio del reactivo B (mercuritiocianato potásico).

Cuando el problema contiene cobre no es necesario añadir el reactivo A. Si la cantidad de cobre es elevada, se obtiene un precipitado verde oscuro que perturba fuertemente. En este caso se procede como sigue:

A cuatro gotas de la solución se añaden otras de ácido sulfúrico diluído hasta acidez. Comprobar que queda ácido. Añadir otras cuatro de SCNK y un cristal de sulfito sódico. Agitar y separar el SCNCu precipitado. Al líquido claro se añaden los reactivos A y B de Montequi procediendo como antes se ha dicho.

En presencia de cobalto se obtiene un precipitado azul claro, el que ya se obtiene con cobalto solo, si bien en ausencia de cinc el precipitado azul tarda en aparecer. Si hay cobalto, añadir a las cuatro gotas del problema una gota de H_2O_2 , agitar, acidular con sulfúrico y continuar como antes. El precipitado obtenido ahora, si hay cinc, será violeta azulado, muy distinto al que origina el cobalto solo.

(1) Reactivo A): Sulfato de cobre. 0.1 g. . ácido sulfúrico concentrado 4 gotas; agua. destilada 100 ml. Reactivo B): Cl_2Hg . 8 g. . $SCNNH_3$. 9 g. . agua. 100 ml.

En presencia de níquel, añadir doble cantidad de los reactivos. Se obtiene un violeta sucio, más oscuro que en ausencia de níquel (1).

Esta reacción para el cinc puede ser muy buena si se siguen fielmente las indicaciones del procedimiento.

5. MERCURIO (Hg^{2+})

Como ya se ha indicado, este catión puede pasar totalmente al grupo primero. Si los precipitados obtenidos en el grupo de los hidróxidos son muy gelatinosos o abundantes, puede quedar retenido o coprecipitado allí parcialmente.

Fundamento: Es el mismo que el consignado en el grupo primero. En el ensayo a) se reduce a mercurio metálico (precipitado negro), en el medio alcalino del problema, por el Cl_2Sn . Y en el b) se forma la amalgama sobre moneda en medio ácido.

Procedimiento: a) A tres gotas del problema, añadir una de Cl_2Sn . Precipitado negro o grisáceo. Evitar un exceso de reactivo que pondría el medio ácido, haciendo la reacción más lenta,

(1) Con el reactivo B de Montequí pueden obtenerse los siguientes precipitados que pueden servir de orientación e incluso de identificación de los iones que precipitan:

Cu^{2+} solo, verde amarillento

Co^{2+} solo, azul que tarda en aparecer. Frotar con una varilla.

Zn^{2+} solo, blanco que tarda en aparecer y solo en soluciones concentradas.

$Cu^{2+} + Zn^{2+}$, siendo la concentración de cobre igual o superior a la del zinc, color negro o verde oscuro. Si la concentración de Cu es mucho menor que la del zinc, color violeta claro o malva, o violeta oscuro.

$Co^{2+} + Zn^{2+}$, azul claro con precipitación rápida.

En medio muy concentrado también se pueden obtener:

Cd^{2+} solo, blanco.

$Cd^{2+} + Co^{2+}$, azul claro.

$Mn^{2+} + Cu^{2+}$, $Ni^{2+} + Cu^{2+}$, $Ni^{2+} + Zn^{2+}$ y $Ni^{2+} + Co^{2+}$, verde intenso a negro.

Operando en las condiciones que indica el procedimiento, el reconocimiento del Zn es seguro, salvo en el caso en que la solución sea excesivamente concentrada de cationes, en cuyo caso se obtendrán precipitados oscuros. Basta diluir antes de realizar el ensayo para que la identificación del Zn sea segura.

o dando precipitado blanco o blanco grisáceo. Aun en medio alcalino y no existiendo mercurio, se puede obtener un precipitado blanco de hidróxido de estaño.

b) Acidular una gota del problema con otras de ClH. Depositar una gota de la mezcla ácida sobre una moneda de cobre. Esperar dos minutos. Lavar la mancha y frotar con un paño o con papel de filtro. Mancha blanca brillante. Buena reacción.

6. CADMIO

Fundamento: Precipitación de sulfuro de cadmio, amarillo. En presencia de cationes que den sulfuros negros (Cu, Co, Ni) se añade suficiente cianuro potásico para formar los respectivos complejos, que por ser más estables que el correspondiente del cadmio, no precipitan sulfuros. También el Hg^{2+} forma sulfuro negro, pero éste es soluble en exceso de sulfuro sódico formando una tiosal.

Procedimiento: A cinco gotas de la disolución se añaden otras de CNK0,5N hasta total decoloración. (Si la disolución es ya incolora no es necesaria la adición de CNK). Añadir ahora, gota a gota y agitando, diez gotas de SNa_2 al 20 por 100. Calentar al baño de agua. Precipitado amarillo.

Si hay Hg^{2+} , se origina con las primeras gotas de SNa_2 un precipitado negro, soluble en exceso de reactivo. Si ha llegado hasta aquí Sb, se obtendrá con las primeras adiciones de SNa_2 un color o turbidez amarilla rojiza que desaparece con más sulfuro. Si persiste un precipitado negro que no se disuelve en exceso de sulfuro es prueba de que no se añadió suficiente cianuro. Repetir, en este caso, el ensayo añadiendo más cantidad de CNK.

El cinc origina un precipitado blanco que no perturba.

En presencia de mucho cobre, que exige la adición de mucho CNK, puede aparecer un precipitado rojo cristalino de ácido rubeanhídrico $(\text{CSNH}_2)_2$ al añadir el SNa_2 , que se disuelve al calentar.

7 y 8. CALCIO Y MAGNESIO

Fundamento: Si se trata el líquido correspondiente a este grupo con fosfato sódico se precipitan los fosfatos de estos cationes. En el medio amoniacal en que se encuentra el problema y en frío, no pueden precipitar otros fosfatos.

Se disuelve el precipitado de fosfatos en acético diluido. En una parte de la disolución se identifica el calcio por precipitación con oxalato amónico. Si la cantidad de calcio es abundante, conviene tratar toda la disolución acética con oxalato, ya que el calcio puede perturbar las reacciones del magnesio. En otra parte de la solución acética, o bien en la misma si hubo necesidad de separar el calcio, se identifica el magnesio por formación de lacas coloreadas, en medio alcalino, con los reactivos magnesón y amarillo de titano.

Procedimiento: A medio ml. de la disolución amoniacal se añaden cinco gotas de fosfato sódico. Se agita fuerte frotando las paredes del tubo con un agitador (el precipitado de magnesio tiende a formar soluciones sobresaturadas). No calentar. Se centrifuga. Se desprecia el líquido y el precipitado se lava una vez con medio ml. de agua a la que se han añadido dos gotas de amoníaco diluido. (El agua sola disolverá parte del precipitado). Se disuelve el precipitado en medio ml. de ácido acético 6N, calentando si es necesario. Un posible residuo insoluble (estaño, antimonio, titanio, etc., que hayan podido pasar hasta aquí) se desprecia. (A veces, cuando hay mucho calcio y magnesio, o ambos, puede quedar parte sin disolver, lo que no es obstáculo para su análisis).

Calcio: A cinco gotas de la disolución se añaden otras cinco de oxalato amónico y se calienta al baño de agua. Turbidez o precipitado blanco indica calcio.

Se comprueba separando el precipitado por centrifugación, disolviéndole en clorhídrico y ensayando a la llama. Color rojo ladrillo.

Magnesio: Se ponen tres gotas de la disolución acética en sendos tubitos de ensayo. A uno se añade una gota de amarillo

(1) Amarillo de titano: Solución alcohólica al 0.1 por 100. Magnesón: Solución al 0.1 por 100 en alcohol de 50 por 100.

de titanio y al otro, una de magnesón (1). Se añaden ahora gotas de NaOH 2N a cada uno de ellos hasta franca alcalinidad. Color o precipitado rojo vivo con amarillo de titanio, y color o precipitado azul claro con magnesón, comprueban el magnesio.

Si la cantidad de calcio es grande, puede perturbar, aunque los cambios de tonalidad no son tan acusados. En este caso, se practican las reacciones después de separar todo el calcio con oxalato.

El magnesón vira al violeta claro en medio alcalino. No debe confundirse este cambio de color con el franco color o precipitado azul cuando hay magnesio.

Los precipitados se hacen más visibles y las coloraciones más intensas si se calienta al baño maría. Las reacciones son muy buenas.

CATIONES QUE SE RECONOCEN DIRECTAMENTE DEL PROBLEMA

Los cationes amonio y sodio hay que identificarlos en el problema original porque se introducen en el transcurso de la marcha analítica.

Los cationes mercurioso, mercúrico, estannoso y ferroso pueden experimentar cambios en su número de oxidación, lo que también exige su reconocimiento directo.

En el lugar correspondiente (página 121) ya se ha indicado que el arsénico puede oxidarse o reducirse en el tratamiento con carbonato sódico y la manera de reconocer la valencia original.

1. AMONIO

Fundamento: Desprendimiento de amoníaco por acción del hidróxido sódico y reconocimiento del gas por su olor, reacción alcalina sobre papel indicador húmedo o color pardo sobre papel impregnado en solución $\text{SO}_4\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}_2$.

Procedimiento: Montar el microfiltro sobre un tapón que ajuste al tubo de ensayo. Introducir una capa suave de algodón en el vástago del microfiltro para que se retenga cualquier can-

tividad de líquido proyectado o arrastrado. Disponer en la parte superior del microfiltro, sin algodón como soporte, un trozo de papel indicador (universal) humedecido, o bien un disco de papel de filtro humedecido en una solución preparada por mezcla de una gota de solución 2N de sulfato manganoso y otra de peróxido de hidrógeno al tres por ciento.

Poner en un tubo de ensayo cinco gotas del problema y diez de NaOH 2N; comprobar que la mezcla queda fuertemente alcalina, añadiendo más NaOH si es necesario. Calentar suavemente. Con cantidades grandes de NH_4^+ se nota enseguida olor a amoníaco (1). Montar el microfiltro con el papel indicador o con el reactivo manganoso. Reacción alcalina con el primero y color pardo oscuro con el segundo. Con pequeñas cantidades de amoníaco puede obtenerse un color pardo apenas perceptible. En este caso, añadir una gota de solución de bencidina a la mancha. Aparece un color azul o azul verdoso.

2. SODIO

Fundamento: Precipitado amarillo de un acetato triple de uranilo, cinc y sodio, tratando el problema con el reactivo de Kolthoff (acetato doble de uranilo y cinc).

Procedimiento: A dos gotas del problema claro, lo más neutro posible, neutralizando con amoníaco si está ácido o con clorhídrico si es alcalino y centrifugando el posible precipitado que se origine en la neutralización, se añaden diez del reactivo, agitando con una varilla de vidrio. Precipitado amarillo.

Todas las sales de sodio colorean de amarillo persistente la llama del mechero.

(1) En el tratamiento con carbonato sódico en el grupo primero, el amonio debe haber sido ya reconocido

3. MERCURIOSO

Fundamento: Precipitación del Cl_2Hg_2 y dismutación del precipitado por tratamiento con NH_4OH .

Procedimiento: Cuatro gotas del problema se tratan por gotas de CIH 2N. Si no aparece precipitado blanco no hay mercurioso. Un precipitado blanco puede ser de cloruros de este catión, de plata, de plomo o de oxiclорuros de antimonio o bismuto. Centrifugar, descargar el líquido y al precipitado añadir una gota de NH_4OH 2N. Color negro intenso en presencia de Cl_2Hg_2 .

4. MERCURICO

Fundamento: Del ensayo a) Reducción con cloruro estannoso en medio clorhídrico y precipitación de cloruro mercurioso blanco, mercurio metálico negro o mezcla de ambos, gris. Del ensayo b) Formación de amalgama blanca brillante sobre cobre metálico.

Procedimiento: A cuatro gotas del problema añadir otras de CIH diluido. Separar cualquier precipitado que pueda formarse. Comprobar que el líquido ya no precipita con más clorhídrico. Dividir en dos porciones para los respectivos ensayos el líquido claro.

a) A la parte mayor añadir dos gotas de cloruro estannoso (comprobar que el Sn^{2+} del reactivo no se ha oxidado, viendo si precipita con Cl_2Hg). Precipitado blanco, gris o negro inmediato.

En presencia de molibdatos puede obtenerse un color o precipitado azul en frío; con wolframatos, precipitado amarillo en frío, que se torna azul al calentar. Estos precipitados pueden perturbar. Cuando el Hg^{2+} se encuentra en forma de complejo iodurado o de tiocianato, no es reducido. (Véase nota al pie de la página 115).

b) Una gota de la solución se deposita sobre una moneda de cobre limpia. Esperar dos minutos. Lavar con agua y frotar con un paño. Mancha blanca brillante.

El catión Ag^+ da una mancha análoga, si bien desaparece al frotar; este catión debe estar precipitado con ClH .— Bi^{3+} y Sb^{3+} , $^{5+}$ dan manchas de color negro que toman brillo ace-
rádo al frotar. Tardan más al depositar y, en general, no per-
turban.

Véase en el número 7 del grupo primero, los ensayos para el caso en que el Hg^{2+} se encuentre formando complejo.

5. ESTANNOSO

Fundamento: a) Reducción del azul de metileno a la leucoforma incolora. b) Precipitación con Cl_2Hg . (Reacción inversa a la del mercuríco).

Procedimiento: Sobre una gota del reactivo (1), en placa, añadir otra del problema ácido (el Sn^{2+} no es estable al aire en medio alcalino). Decoloración más o menos rápida, según la cantidad de Sn^{2+} .

La reacción es específica, pues aún cuando otros muchos reductores (Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{2+} ; etc.), decoloran al reactivo, ninguno es estable al aire. Los demás cationes reductores estables al aire, (Fe^{2+} , V^{3+} , U^{2+}), no actúan sobre el reactivo. En un medio ambiente cargado de SH_2 la reacción resultará siempre lentamente positiva.

En presencia de mucho cromo o de cationes coloreados, diluir previamente el problema.

En presencia de Sn^{2+} , los iones del hierro, arsénico, antimonio, vanadio, molibdeno, wolframio y uranio, no pueden existir en su grado de valencia superior.

(1) Solución al 0.1 por 100 en ClH normal.

b) A dos gotas de la solución se añaden dos de Cl_2Hg . Precipitado blanco, gris o negro.

Naturalmente, si existen los iones mercurioso o mercúrico no puede haber estannoso.

6. FERROSO

Fundamento: Formación de dimetilglioximato ferroso, de color rojo.

Procedimiento: A dos gotas del problema, añadir dos de dimetilglioxima y luego amoníaco diluido hasta alcalinidad débil. Color rojo intenso. Si con el amoníaco precipitan otros cationes que puedan interferir por su color, centrifugar. El líquido que sobrenada es de color rojo. Este color se debilita con el tiempo a causa de la oxidación del ión ferroso en el complejo en medio alcalino.

El níquel puede interferir por el color de su precipitado con el reactivo. En caso de que exista este catión, añadir un ligero exceso de reactivo y calentar. Centrifugar. Se deposita el precipitado rojo rosado del níquel y sobrenada el color rojo oscuro del complejo ferroso. Si la reacción resultara incierta, añadir al problema gotas de amoníaco hasta alcalinidad, cuatro de CNK0.5N y, posteriormente, el reactivo. El níquel no precipita por formar complejo con el CNK.

RESUME

On propose une méthode analytique systématique de cations sans précipitation de sulfures, en employant, comme réactifs de séparation, le carbonate de sodium, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, le sulfate d'ammonium et l'hydroxide d'ammonium employés dans ce même ordre, résultant ainsi six groupes de cations: le soluble dans le carbonate de sodium, l'insoluble dans l'acide nitrique, celui des chlorures, celui des sulfates, celui des hydroxydes et celui des complexes ammoniacaux.

Dans chaque groupe on a choisi les réactions d'identification de telle sorte qu'autant que possible, d'autres séparations ne soient pas nécessaires.

En plus des cations d'investigation ordinaire, on a inclus les W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , U^{6+} et Ti^{4+} .

Le système a été essayé avec succès dans les laboratoires de la chaire et a des avantages non douteux sur la méthode classique du SH_2 , entre autres, le manque de gas toxiques et la rapidité dans la manipulation.