

# EL SISTEMA PERIODICO EN QUIMICA ANALITICA

POR

SIRO ARRIBAS JIMENO

Profesor de la Facultad de Ciencias

Desde que se nos encomendó la tarea y la responsabilidad de explicar la asignatura de Química Analítica 1.º, ha sido nuestra preocupación constante, para corresponder a quien nos otorgó confianza tan inmerecida, lograr la formación en nuestros alumnos de una buena base científica explicativa de los fenómenos analíticos. Para ello hemos puesto, al lado de nuestra escasa experiencia, una gran voluntad por superar las dificultades que suponen en la enseñanza del Análisis Químico las clases numerosas y los laboratorios creados para el alumnado de hace unas cuantas décadas. Hemos procurado facilitar en lo posible la labor del estudiante, tanto en la parte práctica introduciendo modificaciones en las marchas analíticas clásicas para hacerlas más adecuadas al tiempo disponible de laboratorio y a la escasez de reactivos, como en la parte teórica, en la que hemos procurado seguir siempre las nuevas orientaciones en los procedimientos didácticos del Análisis químico, orientaciones que, como decíamos en una de nuestras confe-

rencias dadas en el pasado curso (1), tienden a transformar una ciencia que fué puramente descriptiva y rutinaria, en ciencia racional, clara y lógica, que concilie en conjunto armónico teoría y práctica, leyes fundamentales y parte descriptiva, sin bruscas soluciones de continuidad; que de al estudiante una perfecta visión de conjunto científico, no de simple recetario o formulario práctico, de unidad doctrinal, con normas que enlazan, razonan y explican los procesos y que le facilitan la labor sin exigirle un gran esfuerzo memorista.

Sucede, que el estudiante de Química Analítica, al iniciarse en esta asignatura y penetrar en su campo por el umbral del análisis cualitativo, se encuentra con un terreno demasiado árido, surcado por una excesiva descripción de métodos de separación y de reacciones de identificación que muchas veces tiene que aprenderse de memoria, ya que no le ayudan mucho unas prácticas realizadas casi siempre con premura de tiempo, espacio y material, como consecuencia fundamental de esa plétora de vocaciones químicas que desde hace unos años inunda la mente de nuestros bachilleres.

Y los textos corrientes que le sirven de guía no suelen ser muy adecuados para una perfecta formación de química analítica del alumno; antes bien, expuestos conforme a normas que ya se van haciendo demasiado antiguas, dejan en el estudiante la sensación de que el Análisis Químico es un conjunto de procesos y de métodos formularios, tipo standard, que poco o nada tiene que ver con las leyes fundamentales que estudió en Química general y con esa formidable analogía y unidad en las propiedades de los elementos que aprendió en el razonado estudio de la Química Inorgánica deducido del Sistema Periódico. Es curioso que en la mayoría de estos textos no se haga alusión al Sistema Periódico, o que a lo sumo, esta alusión quede limitada a publicar la tabla periódica, como mera ilustración del texto, pero sin sacar de ella en-

---

(1) «Ocultación de los iones», en este mismo número.

señanzas aplicables al Análisis Químico, ni utilizarle tan siquiera como recurso nemotécnico en una asignatura en la que tanto hay que usar, y a veces abusar, de la memoria. Una excepción notable debemos hacer. El gran maestro y analista, profesor R. Montequi, en su texto «Análisis Inorgánico Cualitativo. (Teoría y Práctica).—Madrid, 1945», siguiendo las normas pedagógicas que caracterizan sus publicaciones, no sólo dedica un capítulo a esta interesante cuestión, sino que aprovecha las enseñanzas que de ella se deducen para facilitar la comprensión y retención de la parte descriptiva. Muchos ejemplos que figuran en este trabajo están sacados de ese gran libro que nos atrevemos a calificar como uno de los más didácticos de los dedicados a la Química Analítica cualitativa.

Es bien sabido que el Sistema Periódico constituye un recurso extraordinario para el estudio de la Química. Contribuye, más que ninguna ley general, más que ningún fundamento teórico a darla carácter de unidad doctrinal y a simplificarla. A través de sus encasillados, de sus grupos y períodos, deje entrever el Sistema Periódico la maravillosa armonía de la materia en sus múltiples manifestaciones; y el espíritu inquieto, observador y filósofo, el que no se conforma con el fenómeno sino que intenta penetrar en el noúmeno, en el porqué de las cosas, queda admirado ante ordenación tan sorprendente que le hace vislumbrar la inefable simplicidad de lo infinito.

He aquí el tema que pretendemos esbozar—desarrollar sería empresa demasiado ardua—en este trabajo dedicado al estudiante de Análisis cualitativo: «Aplicaciones de la Tabla periódica al estudio de la Química Analítica cualitativa inorgánica.»

LA TABLA PERIODICA: DIVISION.—Utilizamos para nuestro objeto el Sistema Periódico largo, según Werner, con algunas pequeñas modificaciones, tal como aparece en la fig. 1.

Adaptándonos a la terminología de los analistas, no empleamos la clasificación tradicional de los elementos en metales, no metales

y semimetales, sino en elementos que pueden originar cationes sencillos y en elementos que carecen de esa propiedad. Estos últimos pertenecen a las columnas b y están incluidos en el recuadro que figura en la extrema derecha de la tabla; comprenden todos los no metales clásicos más B y Si, que suelen figurar como semimetales y que añadimos porque aunque esos elementos pueden funcionar en algunas combinaciones como electropositivos—fluoruro de silicio, tricloruro de boro—se hidrolizan fácilmente y no pueden producir catión sencillo. El hecho de que Se y Te figuren en algunas marchas analíticas como pertenecientes al segundo grupo analítico, no debe interpretarse como si fueran formadores de cationes; lo que sucede es que ambos precipitan al estado elemental en virtud de la acción reductora del  $\text{SH}_2$ .

La propiedad de formar aniones sencillos sólo la poseen siete elementos: los cuatro halógenos y S, Se y Te, pues aunque existen nitruros, fosfuros, carburos etc., estas combinaciones no toleran la hidrólisis y se descomponen en medio acuoso con desprendimiento de amoníaco, fosfamina, acetileno, etc.

## SISTEMA PERIÓDICO

GRUPOS →

Periodos ↓	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	O	
1	H			ACIDEZ DE CATIONES ↗ ↘ BASICIDAD DE ANIONES ↖ ↙												H	He	
2	Li	Be	B								B	C	N	O	F		Ne	
3	Na	Mg	Al									Si	P	S	Cl		Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Md	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	85	Rn
7	87	Ra	Ac	Th	Pa	U												

≡ Tierras raras

Figura I

En la formación de aniones complejos—como en la de cationes—ya interviene la carga del elemento principal. Así, N, S y Cl, por ejemplo, pueden formar los aniones complejos  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{ClO}_4^-$  cuando funcionan con las valencias positivas 5, 6 y 7 respectivamente y cualquier otro elemento, aunque pertenezca a las columnas a, puede originar aniones del mismo tipo funcionando con análogas valencias; por ejemplo, V, Cr y Mn formarían los aniones  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{MnO}_4^-$ . La diferencia, sin embargo, es fundamental y depende de la posición del elemento en la tabla. En efecto, los aniones últimamente citados pueden ser reducidos fácilmente a catión sencillo, cosa que no es posible efectuar con el  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{ClO}_4^-$ , con lo cual la división de los elementos que hicimos al principio subsiste con toda su amplitud y es válida incluso en las combinaciones complejas.

En una visión de conjunto de la tabla periódica, se nos presenta ésta dividida en tres partes perfectamente definidas: Parte izquierda formada por los tres primeros grupos a (hacemos caso omiso de los gases nobles por no ser objeto del análisis de las soluciones). Parte derecha constituida por las cuatro últimas columnas b y parte central integrada por el resto de los elementos. Parece como si el Sistema Periódico estuviera formado por dos robustas columnas que sostienen un bloque central de elementos.

En cada parte existen propiedades comunes a los elementos que la forman. De estas propiedades indicaremos solamente aquellas que pueden ser de interés analítico.

*Parte izquierda.*—Sin excepción alguna, los elementos pertenecientes a ella originan cationes incoloros. Las sales son incoloras o blancas excepto las de anión coloreado—cromato de Ba, por ejemplo—; no tenemos en cuenta, claro está, los precipitados obtenidos con reactivos orgánicos (rodizatos de Ba Sr) y lacas coloreadas Mg y Al en cuya formación suelen intervenir fenómenos de adsorción. Los elementos funcionan siempre con una valencia fija positiva que corresponde al número del grupo a que pertenecen.

*Parte derecha:* Los cationes y aniones originados por los elementos correspondientes a esta parte son incoloros. Las sales son también incoloras o blancas, a excepción de las formadas por anión coloreado o por anión muy deformable, como los sulfuros, ioduros y óxidos. Pueden funcionar con la valencia positiva máxima que indica el número de su grupo; pero también pueden hacerlo con valencia inferior, dentro del mismo orden de paridad; así, el cloro puede tener las valencias 7, 5, 3, 1 y  $-1$ .

*Parte central:* Entre el gran número de elementos que constituyen esta parte sólo cinco dan cationes incoloros y sales generalmente incoloras: Ag, Hg, Zn, Cd y Tl. Los demás pueden originar iones coloreados y sales también coloreadas.

Salvo Zn, que funciona siempre con valencia 2 positiva, los demás tienen valencia variable, sin regla fija, lo mismo dentro del mismo orden de paridad, como el oro mono y trivalente, que de paridades distintas: Ni y Co con 2 y 3, Cu con 1 y 2, Mn con 2, 3, 4, 6 y 7; etc.

CARACTER DE LAS COMBINACIONES OXIHIDROGENADAS.—Incluimos en ellas los óxidos e hidróxidos. Es de gran interés analítico conocer el carácter químico de estas combinaciones en solución acuosa, carácter que puede ser: ácido, que implica una transferencia de protones; básico, que supone un desplazamiento de hidroxiliones  $\text{OH}^-$ ; o anfótero cuando posee ambos caracteres, dependiendo del medio el que sea ácido o básico. Este carácter depende de la posición en el Sistema Periódico del elemento principal (distinto del O o H) que forme el compuesto, como se infiere de la siguiente ley: «Átomos poco voluminosos y muy cargados, de mucha valencia, originan combinaciones oxihidrogenadas de carácter ácido; átomos de gran volumen y poca carga producen combinación oxihidrogenada de carácter básico.»

Como el volumen atómico y la valencia son funciones periódicas, en definitiva, el carácter químico de estos compuestos dependerá, como hemos dicho, de la posición que ocupe el elemento

principal en la tabla. Claro está que para el analista es más interesante el radio iónico que el volumen atómico, ya que el primero varía con la carga del ión y es tanto menor cuanto mayor es la valencia ( $\text{Pb}^{4+}$  tiene un radio de  $0,84 \text{ \AA}$ , mientras que  $\text{Pb}^{2+}$  alcanza a  $1,32 \text{ \AA}$ ); pero como existen evidentes relaciones entre ambos y, por otra parte, es más conocida e intuitiva la curva de volúmenes

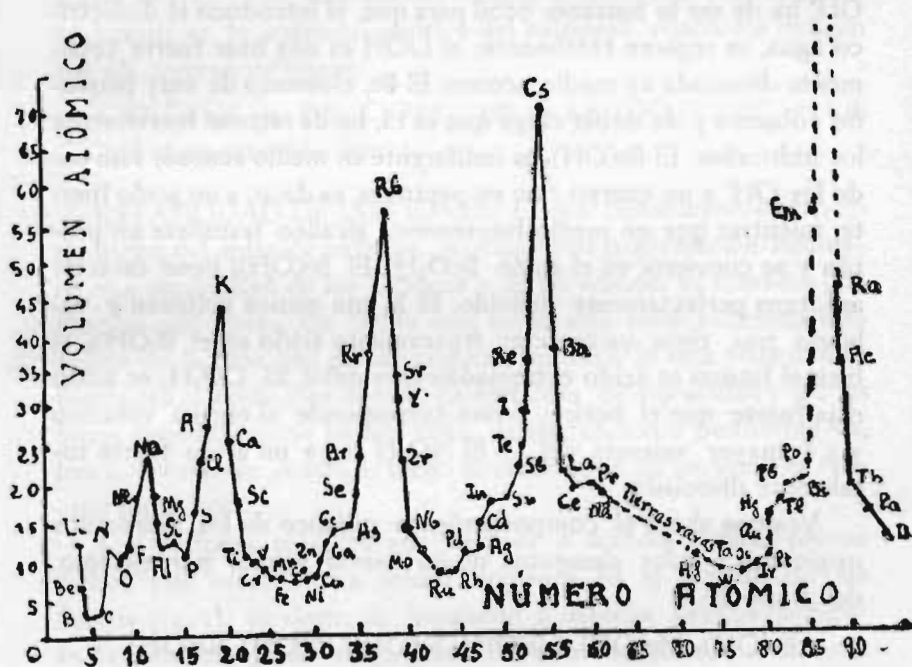
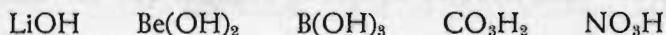


Fig. 2.

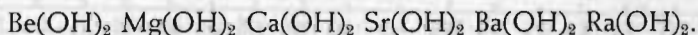
atómicos, utilizamos esta (fig. 2) en los ejemplos que siguen. El Tratado de Química Analítica de Treadwell, 3.<sup>a</sup> ed. esp., Barcelona, 1944, publica en página 623 una tabla de radios iónicos y atómicos bastante completa donde se puede consultar en caso de duda.

De acuerdo con lo establecido y teniendo a la vista la tabla periódica y la curva de volúmenes atómicos, examinemos las combinaciones oxihidrogenadas de los elementos del segundo periodo cuando funcionan con la valencia positiva máxima:



El Li es elemento voluminoso, como todos los alcalinos, de poca carga. En consecuencia, la unión de los iones antagónicos  $\text{Li}^+$  e  $\text{OH}^-$  ha de ser lo bastante débil para que, al introducir el dieléctrico agua, se separen totalmente; el LiOH es una base fuerte totalmente disociada en medio acuoso. El Be, elemento de muy pequeño volumen y de doble carga que el Li, ha de retener fuertemente los hidroxilos. El  $\text{Be(OH)}_2$  es indiferente en medio acuoso; sólo cede los  $\text{OH}^-$  a un cuerpo rico en protones, es decir, a un ácido fuerte, mientras que en medio fuertemente alcalino transfiere un protón y se convierte en el anión  $\text{BeO}_2\text{H}^-$ . El  $\text{Be(OH)}_2$  tiene carácter anfótero perfectamente definido. El B, con menos volumen y valencia tres, tiene ya carácter francamente ácido en el  $\text{B(OH)}_3$ , si bien el bórico es ácido extremadamente débil. El  $\text{CO}_3\text{H}_2$  es ácido más fuerte que el bórico, como corresponde al escaso volumen y a la mayor valencia del C. El  $\text{NO}_3\text{H}$  es ya un ácido fuerte totalmente disociado.

Veamos ahora el comportamiento químico de los hidróxidos originados por los elementos de un mismo grupo, por ejemplo, del grupo 2a:



Como todos tienen la misma valencia, las diferencias de carácter dependerán sólo del volumen atómico, el cual aumenta a medida que se desciende en el grupo; luego de acuerdo con la ley citada antes, el carácter básico de los hidróxidos aumentará del Be al Ra. En efecto, el  $\text{Be(OH)}_2$  es anfótero, indiferente en medio acuoso, como hemos establecido antes. En el  $\text{Mg(OH)}_2$ , se aumenta el carácter básico y las disoluciones o suspensiones del hidróxido en agua azulean el papel de tornasol. Los alcalino-térreos forma en bases



fuertes, siendo el  $\text{Ra}(\text{OH})_2$  la base más fuerte. Así pues, el carácter ácido aumenta con la valencia; el carácter básico se acrecienta con el volumen atómico.

La ley es aplicable también cuando se quieren comparar los diversos óxidos o ácidos que forme un mismo elemento al funcionar con valencias distintas. Ejemplos:  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  es francamente básico,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  es débilmente anfótero,  $\text{CrO}_3$  es el anhídrido del ácido crómico. Los oxácidos del cloro son tanto más fuertes cuanto mayor es la valencia positiva del halógeno, conforme indican sus  $\text{pK}$  correspondientes:

$\text{ClOH}\dots \text{pK} = 7,6$ ;  $\text{ClO}_2\text{H}\dots \text{pK} = 4,0$ ;  $\text{ClO}_3\text{H}\dots \text{pK} = 1,0$ ;  $\text{ClO}_4\text{H}$  es ya un ácido fuerte.

**ESTABILIDAD DE LOS IONES:** Como consecuencia importantísima del epígrafe anterior, establecemos la afirmación siguiente: «La estabilidad de los cationes y de los aniones es también una función periódica». Un catión será tanto más estable cuanto más fuerte sea la base que puede originar; un anión lo será cuanto más fuerte sea el ácido que forme. La fortaleza de los ácidos y de las bases depende, como hemos visto, de las funciones periódicas valencia y volumen atómico; luego la estabilidad de los iones es función periódica.

Los cationes sencillos son neutros o ácidos; cuanto menos ácidos más estables. La acidez aumenta en el sentido de las flechas (fig. 1), es decir, de izquierda a derecha porque aumenta la valencia y de abajo hacia arriba, dentro de cada grupo, porque disminuye el volumen. Cuanto más ácido sea un catión, mayor será la concentración de  $\text{H}^+$  que necesita para subsistir; si la acidez del medio disminuye, el catión se hidroliza y precipita hidróxidos o sales básicas; si la acidez del catión es grande y la concentración de  $\text{OH}^-$  del medio suficiente, el catión retiene la base  $\text{O}^-$ , desplaza al protón y se transforma en anión complejo que será tanto más estable cuanto más ácido sea el catión que le ha originado.

Los aniones sencillos son neutros o básicos; cuanto menos básicos más estables. La basicidad aumenta en el sentido que indican las flechas. Cuando la basicidad del anión es suficiente, acepta los protones del agua y se convierte en molécula neutra o en catión complejo.

Ejemplos: Consideremos los elementos del tercer período. El catión  $\text{Na}^+$  es neutro, estable en cualquier medio; por esta razón es muy difícil de identificar analíticamente por reacciones de precipitación. El  $\text{Mg}^{2+}$  es poco ácido, estable en medio ácido y neutro; el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no precipita hasta un  $\text{pH} = 10,6$  en solución 0,001 M; por su poca acidez no se disuelve en exceso de  $\text{OH}^-$  para originar anión.  $\text{Al}^{3+}$  es catión bastante ácido; sus sales se hidrolizan fácilmente y necesitan cierta concentración de  $\text{H}^+$  para no precipitar; el hidróxido empieza a formarse en un  $\text{pH} = 4$  y se redisuelve en concentración suficiente de  $\text{OH}^-$  para formar el anión  $\text{AlO}_2^-$  o  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . El Si tetravalente es tan ácido que se hidroliza fuertemente aun en solución muy ácida; como catión no tiene existencia práctica; sólo resiste la hidrólisis cuando se encuentra oculto en un complejo estable;  $\text{SiF}_6^{2-}$ , por ejemplo. La sílice gelatinosa precipita aún en medio ácido y se disuelve a un  $\text{pH} = 10$  originando silicatos; el ácido silícico es todavía un ácido débil. Con mayor razón P pentavalente será fuertemente ácido; origina  $\text{PO}_4\text{H}_3$  que ya puede considerarse como ácido fuerte. S exavalente y Cl con siete valencias positivas, originan los ácidos fuertes  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$ .

Examinemos ahora los elementos del grupo IIIa: B trivalente es muy ácido, se encuentra completamente hidrolizado en las soluciones y no forma catión; como el Si, sólo tolera la hidrólisis cuando se le oculta convenientemente en el complejo  $\text{BF}_4^-$ ; el  $\text{B}(\text{OH})_3$  es un ácido débil.  $\text{Al}^{3+}$  ha quedado antes definido como ácido y anfótero. Sc, Y, La y tierras raras originan cationes poco ácidos y bastante estables.

Esta ley se cumple en todos los grupos y períodos cuando los elementos funcionan con la valencia máxima, teniendo en cuenta, claro está, que a partir del período cuarto, el grupo VIII o de

transición establece una solución de continuidad entre las columnas a y las b.

Veamos algunos ejemplos de aniones: Segundo período: El anión  $F^-$  es una base débil; muy estable, por consiguiente.  $O^{2-}$  es base fuerte que acepta los protones para convertirse en  $OH^-$ ,  $H_2O$  o  $H_3O^+$ . El N trivalente negativo es una base tan fuerte que ya no existe como anión sencillo, puesto que capta protones para originar  $NH_3$  o catión  $NH_4^+$ . C tetravalente negativo es una base tan extraordinariamente fuerte que en el compuesto  $CH_4$  ya no se liberan  $H^+$ , los protones están fuertemente retenidos.

Grupo VI b:  $O^{2-}$  es base fuerte, como hemos dicho.  $S^{2-}$  aún es base fuerte, aunque menos que el  $O^{2-}$ ; corresponde al ácido débil  $SH_2$ .  $Se^{2-}$  y  $Te^{2-}$  son bases débiles correspondientes a los ácidos más fuertes  $SeH_2$  y  $TeH_2$ .

La norma es valedera también para los diversos iones que puede originar un mismo elemento al funcionar con valencias distintas. Veamos, por ejemplo, los iones que forma el Mn en sus valencias positivas 2, 3, 4, 6 y 7. Mn divalente origina el catión  $Mn^{2+}$  poco ácido y bastante estable; el hidróxido no precipita hasta un  $pH = 8,5$  y no se disuelve en exceso de  $OH^-$ ; no produce aniones. Con valencia tres forma  $Mn^{3+}$ , catión muy ácido, sólo estable en medio ácido fuerte; tampoco origina aniones. Mn tetravalente marca la transición entre cationes y aniones; el catión  $Mn^{4+}$  sólo tiene una existencia precaria en medio muy ácido; al tratar la pirrolusita,  $MnO_2$ , por  $ClH$  concentrado se forma un  $Cl_4Mn$  pardo verdoso, inestable, que se puede extraer con éter dando color verde; en medio fuertemente alcalino se disuelve algo el  $MnO_2$  para originar anión  $MnO_3^{2-}$ . Con valencias 6 y 7 se acrecienta tanto el carácter ácido que ya no origina cationes y sí aniones: el mangánico  $MnO_4^{2-}$  sólo estable en medios alcalino y el permangánico  $MnO_4^-$  estable en cualquier acidez.

Incluso podemos comparar elementos vecinos aunque no pertenezcan al mismo grupo o período. Por ejemplo, Be y Al. El catión  $Be^{2+}$  es más ácido que  $Mg^{2+}$  por encontrarse más arriba en el

grupo;  $Al^{+++}$  también es más ácido que  $Mg^{++}$  por hallarse a la derecha, luego  $Be^{++}$  y  $Al^{+++}$  han de tener cierta semejanza analítica. En efecto, ambos cationes son menos estables que el  $Mg^{++}$ , sus hidróxidos precipitan a un pH inferior y son anfóteros. Por esta razón el Be no aparece junto con el Mg o con los alcalinotérreos en el análisis sistemático, sino junto al Al en el tercer grupo analítico. Análogamente, tendrán cierto parecido analítico  $Li^+$  y  $Mg^{++}$ , B y Si, etc

Esta regla no puede aplicarse cuando se intenta comparar elementos muy distanciados que no pertenecen al mismo grupo o período, o cuando se comparan elementos de las columnas a o b con el grupo VIII de transición. Así, si cotejamos  $Al^{+++}$  con  $Fe^{+++}$  vemos que el primero con un volumen atómico de 10 es anfótero, mientras que  $Fe^{+++}$ , con volumen menor, no lo es.

**FORMACION DE TIOSALES:** La disolución de los sulfuros metálicos en exceso de  $S^{--}$  o de  $OH^-$ —bases fuertes—para originar el anión correspondiente a la tiosal, presenta muchas analogías con la disolución de los óxidos o hidróxidos en bases fuertes. En ambos casos se cumplen las mismas reglas. Así pues, formarán tiosal los sulfuros de cationes muy ácidos, o sea, los sulfuros de los elementos de valencia elevada y poco voluminosos. Los elementos que cumplen estas condiciones, típicamente formadores de atiosales son: Ge, As, Sn y Sb, cuerpos se encuentran juntos en el Sistema Periódico. En el sulfuro estannoso, la carga dos del Sn no es suficiente para formar el anión; por eso no se disuelve en los álcalis ni en los sulfuros alcalinos, pero lo hace en el polisulfuro amónico porque el grupo lábil  $S_2^{--}$  que contiene éste le oxida a Sn tetravalente que ya posee el necesario carácter ácido para originar tioestannato:  $SSn + S_2^{--} \longrightarrow Sn S_3^{--}$ .

El Bi, a pesar de formar un sulfuro  $S_3Bi$  con valencia tres, no origina sulfosal por su elevado volumen atómico. Con mayor razón no lo hará el Pb cuyo volumen atómico es parecido al del Bi y solo forma SPb. El hecho de que haya tan pocos sulfuros for-

madores de tiosales frente al gran número de óxidos anfóteros o ácidos, se explica teniendo en cuenta el carácter reductor del  $\text{SH}_2$  que tiene tendencia a formar sulfuros con valencia mínima, y a que muchos sulfuros de valencia elevada se hidrolizan fácilmente. Por ejemplo, el Mn que con el oxígeno forma las aniones manganito, mangánico y permangánico, con el S sólo forma  $\text{SMn}$  que no posee carácter ácido; los sulfuros de Al, Cr, Nb y Ta no toleran la hidrolisis. V, Mo y W, elementos de escaso volumen y que originan sulfuro con valencia elevada, forman lógicamente tiosales. También los sulfuros de Ir, Pt y Au tienen cierto carácter ácido, pero su disolución depende de la forma en que se ha llevado a cabo la precipitación de los sulfuros y de la coexistencia de otros elementos formadores de tiosales; en este caso suelen ponerse en juego fenómenos de disolución inducida.

El  $\text{SHg}_2$  merece especial mención puesto que es el único sulfuro de metal divalente que se disuelve en los sulfuros alcalinos—no lo hace en el polisulfuro amónico—y en los hidróxidos fuertes. Este hecho, que parece una excepción de la regla general, es debido a la especial tendencia que tiene el Hg «a dar enlaces homopolares por su fuerte acción deformante sobre las trayectorias de los electrones del ión vecino».

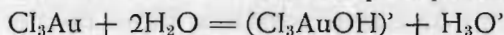
De lo expuesto se deduce que será mejor formador de tiosales el polisulfuro amónico que los sulfuros alcalinos o las bases fuertes, ya que el primero, por su carácter oxidante, forma tiosales de valencia máxima y, por consiguiente, aniones más estables. Además posee la ventaja de disolver al  $\text{SSn}$  y no atacar al  $\text{SHg}$ . Por estas razones, entre otras, en nuestra marcha analítica le utilizamos y preferimos a los álcalis cáusticos.

**FORMACION DE COMPLEJOS:** La estabilidad de los complejos depende de la naturaleza del átomo central y del carácter de los ligandos coordinados. Después de todo lo que llevamos dicho, se comprenderá fácilmente que los complejos serán tanto más estables cuanto más cargado y menos volumen tenga el átomo

central. Por otra parte, los ligandos negativos débiles y poco voluminosos son los que dan complejos de mayor estabilidad. Por esta razón los complejos cianurados y fluorados son mucho más frecuentes y más estables que los originados por  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ , los cuales necesitan átomos centrales de pequeño volumen y gran valencia, como el Pt, para formar complejo estable.

El índice de coordinación también está relacionado con la Tabla Periódica; según la regla de Sidgwick, el índice de coordinación máximo es 2 para el H, 4 para los elementos del Li al F, 6 del Na al Br y 8 para los que siguen.

Es interesante observar que la coordinación exalta la acidez o la basicidad de los elementos que se coordinan. Así, el  $\text{CNH}_3$ , que es un ácido débil, origina los complejos ferro y ferricianhídricos que son ácidos fuertes. Los ácidos fluorbórico y fluosilícico complejos son más fuertes que los bórico y silícico, respectivamente. Este hecho se aprovecha para hacer posible la valoración del bórico por volumetría; formando un complejo con un polialcohol (glicerina o manita) se exalta su acidez y ya es posible valorarle volumétricamente en presencia de fenoltaleína. La acidez que origina las soluciones acuosas de ciertas sales anhidras se explica por la coordinación de grupos  $\text{OH}^-$ , lo que es causa de una mayor concentración de  $\text{H}^+$  en la solución; así, la fuerte acidez de las soluciones de cloruro de oro se explica por la reacción:



De la misma manera, las soluciones concentradas de cloruro de cinc son muy ácidas debido a la formación del complejo  $(\text{Cl}_2\text{ZnOH})^-$ .

Con las bases ocurre lo mismo; por ejemplo, la fenantrolina es una base débil, mientras que la ortofenantrolina ferrosa es una base tan fuerte como el hidróxido sódico.

Por su interés analítico conviene destacar los complejos amoniacales formados al añadir sobre las soluciones amoniaco en exceso hasta redisolución del precipitado inicialmente formado. Los elementos que originan este tipo de complejo se encuentran jun-

tos en el centro del Sistema Periódico, formando un rectángulo que hemos resaltado para facilitar su recuerdo. Son: Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Pd, Ag y Cd.

APLICACION A LA DESCRIPTIVA DE LOS IONES.—Las sencillas reglas y normas que acabamos de exponer son de utilidad extraordinaria en el estudio de la parte descriptiva—la más árida—de la Química Analítica cualitativa. Sin más que saber el lugar que ocupa el elemento en la Tabla Periódica, se conocen el color de las sales y de los iones, carácter y estabilidad de los mismos, analogías con los iones vecinos, positividad del elemento, valor relativo del potencial normal (1), etc. Y con estos datos, la mayoría de las veces, se conocen ya las reacciones de identificación. Si a esto añadimos el hecho de que el estudio realizado de esta manera ordenada y científica, contribuye a una mejor formación química del alumno, habremos dado un paso más hacia esa evolución de los métodos didácticos clásicos de la Química Analítica a que aludíamos al principio de nuestro trabajo.

Veamos algún ejemplo de aplicación de estas normas. Escojamos al azar cualquier elemento; por ejemplo, el bismuto. Pertenece a la columna V b, bastante desplazado a la derecha y el último de su grupo; volumen atómico relativamente grande (21,3); valencias positivas 3 y 5.

En consecuencia, será débilmente positivo, lo que explica que se encuentre nativo, que no le ataquen los ácidos no oxidantes y que sea reducido a metal por el carbón (puede también formar aureola). Origina iones incoloros y sales también incoloras o blancas, excepto las de anión coloreado (cromato) o de anión incoloro deformable (óxido, sulfuro, ioduro).

---

(1) El potencial normal  $E_o$ , está relacionado también con la posición que ocupa el elemento en la Tabla. En general, aumenta de izquierda a derecha y de abajo a arriba en las columnas a, y de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo en los grupos b.

Con valencia tres forma catión  $\text{Bi}^{+++}$  bastante ácido, estable sólo en solución ácida fuerte; con poca acidez se hidroliza fácilmente con precipitación de sales básicas blancas (subnitrate, sales de bismutilo). Como la precipitación por hidrólisis comienza a partir de un  $\text{pH} = 1$ , o 2, darán precipitado blanco de sal básica o de hidróxido, los álcalis fuertes, amoniaco, carbonatos y fosfatos alcalinos, y el agua (reacción de hidrólisis).

Su volumen grande es causa de que su hidróxido no se disuelva en exceso y de que su sulfuro no forme tiosal, a pesar de la acidez del catión. Este gran volumen explica la poca apetencia del Bi a formar complejos: no lo hace con el amoniaco, ni con los cianuros, ni con los halógenos excepto con el I, aunque el  $(\text{BiI}_4)^-$  se destruye fácilmente por dilución o por adición de base voluminosa (reacciones del ioduro de bismutilo y de la iodo-cinconina). Con el tartárico no forma complejo tan fácilmente como el Sb; el ácido tartárico no disuelve las sales hidrolizadas (diferencia del Sb), aunque si impide la precipitación del hidróxido (reactivo de Nylander).

El potencial normal  $E_0$  del sistema  $\text{Bi}^{+++}/\text{Bi} = 0,3$  voltios, lo que indica que puede ser reducidos metal sin gran dificultad; el Sn metálico lo hace en medio ácido, los estannitos alcalinos, la glucosa y el formaldehido en medio alcalino.

El Bi pentavalente será más ácido que  $\text{Bi}^{+++}$  y por eso no existe como catión; como anión tampoco cuenta analíticamente, pues los bismutatos son muy poco solubles; por otra parte, el anión bismutato ha de ser menos estable que el antimonioato, como corresponde a la menor acidez del Bi pentavalente. Con esta valencia sólo tiene interés analítico el bismutato sódico por su energético poder oxidante que es capaz de oxidar el  $\text{Mn}^{++}$  a  $\text{MnO}_4^-$ .

De esta manera se pueden estudiar fácilmente las propiedades generales y muchas particulares de todos los iones, mediante la aplicación de leyes sencillas, sin necesidad de recurrir a la enciclopédica rutina de los textos de antaño.

Oviedo, curso 1946-47.