PROPIEDADES ANALÍTICAS PERIÓDICAS

Las propiedades químicas de un elemento dependen de su estructura electrónica externa. La fuerza con que los electrones corticales del átomo están unidos al núcleo *electronegatividad*, así como, la relación carga/radio de los iones son funciones periódicas que varían regularmente a través del Sistema Periódico.

La formación de iones sencillos en medio acuoso dependerá de la aptitud de un elemento para perder o captar electrones, esto es función del número de electrones corticales que necesite un elemento para adquirir la estructura de gas noble.

Desde el punto de vista analítico los elementos pueden clasificarse en dos grupos: los que pueden originar cationes sencillos en solución acuosa y los que carecen de esta propiedad.

Catión: átomo o grupo de átomos que han perdido uno o varios electrones, y están cargados positivamente.

Anión: átomo o grupo de átomos con uno o varios electrones en exceso, por lo que está cargado negativamente.

La aptitud de un elemento para formar cationes depende de la facilidad conque los electrones corticales externos pueden ser (desprendidos) eliminados del átomo. La fuerza conque estos electrones están unidos al núcleo se expresa por el valor de la electronegatividad.

La electronegatividad es una función periódica, ya que depende de la relación carga/radio, la cual aumenta en los grupos de abajo hacia arriba y en los períodos de izquierda a derecha.



Entonces los elementos que no pueden formar cationes, se encuentran en la parte superior derecha de la Tabla Periódica. Este grupo está formado por los No metales clásicos más los semi-metales, todos los demás elementos excepto los gases nobles son capaces de originar iones sencillos.

En la formación de iones no elementales interviene: la carga del elemento principal, así S y I cuando actúan con oxidación VI y VII, respectivamente, generan los aniones SO_4^{2-} y IO_4^- y elementos del grupo de los formadores de cationes, como Cr y Mn VI y VII, respectivamente, también pueden formar los aniones CrO_4^{2-} y MnO_4^-, los cuales a diferencia de los anteriores si pueden ser reducidos a cationes Cr^{3+} y Mn^{2+}.

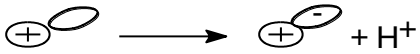
Estabilidad de los cationes

Los iones en solución acuosa se encuentran solvatados, rodeados de un número de moléculas de agua entre 4-6. No mayor de 6 por impedimentos estéricos, y no menor de 4 porque este número le confiere la estabilidad del octeto.

Estas moléculas de agua pueden originar auténticas reacciones con los iones que hidratan, provocadas por la interacción entre el dipolo del agua y las cargas + o - de los iones.

Cuanto más pequeño es un catión menor radio iónico, menor será la distancia entre la carga positiva del núcleo y el dipolo negativo de las moléculas del agua de hidratación y cuanto mayor sea la carga del catión dicha atracción será más grande. Ambos efectos se unifican si se considera la relación carga/radio.

Al aumentar el valor de esta relación, la atracción catión-agua de hidratación crece hasta el punto en que es posible la repulsión de un protón de la molécula de agua, actuando así el catión como un ácido de Brönsted



Por eso los cationes son ácidos o neutros, cuanto más ácidos, mayor es la inestabilidad como catión en medio acuoso; por lo que necesita mayor acidez en el medio para existir como catión libre. Si la acidez del medio disminuye el catión hidroliza. Cuando la relación carga/radio es grande el catión es muy ácido, si la concentración de OH^- es suficiente, el catión se une a la base O^{2-} y desplaza los protones transformándose en un oxoanión.

$$Al(H_2O)_6^{3+} \longrightarrow Al(H_2O)_5(OH)^{2+} + H^+$$

q/r = 58,8

$$\downarrow 1/2\ OH^-$$

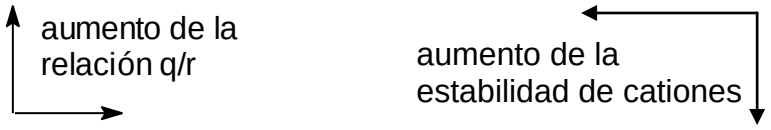
$$Al(OH)_3\downarrow$$

Si el medio alcalino es fuerte $\Longrightarrow$ $\downarrow 1/2\ OH^-$

$$AlO_2^-$$

El aluminio capta el par de electrones que tiene el oxidrilo sin compartir y desplaza al protón formando el anión aluminato. Por el contrario, en el catión sodio, la baja relación q/r (10,3) indica que las moléculas de agua de hidratación están débilmente unidas al catión y por eso el Na^+ es un catión estable a cualquier valor de pH. Por eso, una medida de la acidez de un catión es la extensión conque se produce la reacción anteriormente descripta.

Al ser la relación q/r una función periódica que aumenta de abajo hacia arriba en el grupo y de izquierda a derecha en el período, la estabilidad de los cationes en solución acuosa aumentará en sentido contrario.



carácter ácido de los cationes del Período III

Catión	q/r	Carácter	Estabilidad	Fuerza del ácido o la base
Na^{+}	10,3	Neutro	Muy estable	NaOH , base fuerte
Mg^{2+}	30,3	Poco ácido	Estable	$Mg(OH)_2$, base débil
Al^{3+}	58,8	Acido	Estable en 1/2 H^{+}	$Al(OH)_3$, anfótero
Si^{4+}	95,2	Muy ácido	No Existe	H_2SiO_4 , ácido débil
P^{5+}	143	Muy ácido	No Existe	H_3PO_4 , ácido moderad. fuerte
S^{6+}	200	Muy ácido	No Existe	H_2SO_4 , ácido fuerte
Cl^{7+}	206	Muy ácido	No Existe	$HClO_4$, ácido muy fuerte

Valores parecidos de la relación carga/radio justifican un comportamiento analítico en medio acuoso parecido, incluso de cationes formados por elementos con distinto grado de oxidación.

Cuando un elemento puede actuar con distintos grados de oxidación originando diferentes cationes, éstos serán más estables cuanto menor sea el grado de oxidación.

Ej.: Cr^{3+} y Cr(VI) ya que al disminuir la carga positiva, aumenta el radio iónico y la relación carga /radio es más pequeña por lo que el catión resultante es más estable, menos ácido o neutro.

Analizando q/r en elementos del grupo II A, como poseen igual carga, entonces la relación q/r es solo función de r que aumenta de arriba hacia abajo.

Mg^{2+} Poco ácido
Ca^{2+} Neutro
Sr^{2+} Neutro
Ba^{2+} Neutro

↓ Aumenta la fuerza de las bases

Estabilidad de los aniones

Al ser los aniones más voluminosos que los cationes, su atracción sobre los dipolos positivos del agua se manifiesta en aquellos aniones con más carga negativa y más pequeños. Ej.: el S^{2-} R iónico = 0,184 y con fuerte carga negativa retiene los protones del agua y desplaza a los oxidrilos dando alcalinidad a sus soluciones acuosa, comportándose como una base ya que es capaz de tomar protones.

Si el medio es acidificado y se elimina así los iones oxidrilos el equilibrio se desplaza hacia la derecha totalmente y el anión se transforma en un ácido poco disociado.

$$S^{2-} + H_2O \longleftrightarrow SH^{-} + OH^{-}$$

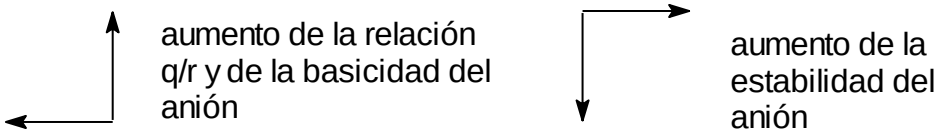
$$SH^{-} + H_2O \longleftrightarrow SH_2 + OH^{-}$$

El sulfuro es un anión básico y necesita alcalinidad para existir en disolución acuosa. Sin embargo, el anión cloruro es de tamaño similar sulfuro, su R iónico = 0,181, pero con menor carga por lo que no atrae a los protones del agua y es estable como anión a cualquier valor de pH siendo cloruro un anión neutro.

Los aniones serán básicos o neutros y son tanto más estables en medio acuoso cuanto más neutros sean. Si la basicidad del medio disminuye los aniones se protonan transformándose en ácidos poco disociados. Por eso se reconocen los aniones en soluciones alcalinas.

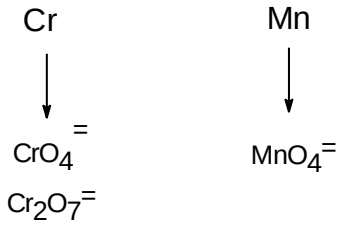
La fuerza conque un anión se protona dando basicidad a la solución depende del valor de q^-/r. Cuanto mayor es esta relación más básico es el anión y por lo tanto menos estable.

Para los aniones la relación q/r aumenta en el período del sistema periódico de derecha a izquierda, porque en ese sentido aumenta la carga negativa, cuya acción supera el pequeño aumento del radio en el mismo sentido; y en cada grupo de abajo hacia arriba por que en ese sentido disminuye el radio.



Estabilidad de los oxoaniones

Un elemento retiene tanto más fuerte a la base oxígeno cuanto más ácido sea, es decir, cuanto mayor sea la relación q/r del citado elemento.
La estabilidad de los oxoaniones aumenta en el sentido del aumento de la relación q/r.
Ej.: en el período 4



Para un mismo elemento, si éste puede formar aniones y cationes, los cationes serán más estables cuanto menor sea el grado de oxidación (menor q/r) con el que actúa el elemento y la estabilidad del anión aumenta con el grado de oxidación.

Carácter ácido de los estados de oxidación del Mn:

Grado de Oxidación	q/r	Especies Iónicas	Carácter	Estabilidad	Observaciones
II	25,00	Mn^{2+}	Poco ácido	Estable	$Mn(OH)_2$ a pH=8,5
III	45,5	Mn^{3+}	Ácido	Inestable	Estable c'complejos
IV	66,5	-	Muy ácido	-	Estable c'MnO_2
VI	-	MnO_4^{2-}	Muy ácido	Estable en ½ OH^-	Se dismuta en ½ H^+
VII	152	MnO_4^-	Muy ácido	Estable todo 1/2	

REACTIVOS GENERALES DE CATIONES

Reactivos generales: son aquellos que reaccionan con un gran número de iones, careciendo por lo tanto, de selectividad, mientras que reactivos especiales son los que actúan sobre unos pocos (selectivos), o bien sobre uno solo (específicos).

Los reactivos generales se emplean para separar grupo de iones en un análisis sistemático, mientras que los reactivos especiales generalmente muy sensibles y de tipo orgánico, se utilizan en ensayos de identificación.

Esta división de reactivos no excluye que un reactivo general pueda usarse como especial en determinadas condiciones o viceversa.

Se estudiarán los reactivos generales más importantes y más utilizados en separaciones de grupos de cationes.

I. Bases Fuertes: Hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH)

Son electrolitos fuertes y muy solubles que suministran a la disolución una gran concentración de iones oxhidrilos.

La acción de los iones OH^- sobre los cationes depende fundamentalmente de la acidez de los mismos y de su capacidad para formar oxoaniones. En general, la secuencia de reacciones de un catión Me^{n+} con los iones OH^- es la sucesiva sustitución de moléculas de H_2O por estos iones en la esfera de coordinación del catión, originando cationes básicos, precipitados de hidróxidos u óxidos de diferente grado de hidratación y aniones solubles.

La disolución del precipitado para originar aniones depende de la acidez del catión y de su capacidad para formar complejos con los OH^-. Cationes bastantes ácidos, como por ejemplo Fe^{3+}, que precipitan en medios muy ácidos, no se solubilizan en exceso de reactivo. Otros cationes menos ácidos, como Zn^{2+}, Pb^{2+}, etc, solubilizan con facilidad en medios básicos debido a su facilidad para dar oxocomplejos.

Dependiendo de su capacidad de reaccionar con los iones OH^- se pueden encontrar grupos de cationes con comportamiento semejantes:

1) **Cationes muy ácidos:** Estos cationes, o no precipitan por encontrarse ya como aniones solubles en medios ácidos o precipitan ligeramente en medios ácidos, disolviéndose con facilidad en medio poco ácido o alcalino. Se incluyen en este grupo As (III), As (VI), Cr (VI), Mn (VII), que forman aniones solubles (arsenitos, arseniatos, etc.).

2) **Cationes que precipitan hidróxidos estables:** Forman hidróxidos estables (u óxidos hidratados), insolubles en exceso de álcali, cationes de acidez variable y con muy poca tendencia a formar oxocomplejos.
   Se encuentran en este grupo Cd^{2+}(blanco), Mn^{2+}(blanco), Fe^{3+}(pardo rojizo), Cu^{2+}(celeste), Ni^{2+}(verde), Co^{2+}(rosa), Mg^{2+}(blanco). Se pueden incluir en este grupo Ca^{2+}, que a pH muy elevado precipitan parcialmente los hidróxidos correspondientes. Algunos precipitados no son muy estables, transformándose al aire en óxidos o hidróxidos de valencias superiores más estables.

3) **Cationes que forman hidróxidos anfóteros:** Se incluyen en este grupo cationes que siendo ácidos, además tienen tendencia a formar oxocomplejos. Por ejemplo: Pb^{2+}, Al^{3+} y

Zn^{2+}. Todos estos cationes originan óxidos o hidróxidos blancos, y en exceso de reactivo, forman aniones incoloros. El Cr^{3+} forma $Cr(OH)_3$ verde, que en frío y en exceso de álcali, origina el anión cromito, verde azulado; por ebullición reprecipita nuevamente.

4) **Cationes que forman directamente óxidos metálicos**: Son aquellos cationes con características más o menos nobles, como Hg^{2+} que forma HgO, amarillo. Un caso especial lo constituye el catión $Hg_2^{2+,}$ que se dismuta a Hg0, negro y HgO, amarillo.

5) **Cationes que no precipitan:** No precipitan los cationes neutros o poco ácidos como alcalinos y alcalinos térreos, si bien estos últimos, cuando se encuentran en concentraciones elevadas, pueden precipitar parcialmente su hidróxido, particularmente el Ca^{2+}.

Disolución de los hidróxidos

Los hidróxidos pueden disolverse disminuyendo la concentración en solución de las especies que lo forman.

a) Disminución de la concentración de oxhidrilos (disminución del pH)
b) Disminución de la concentración de catión (complejación, redox, etc.)

El primer procedimiento es general para todos los hidróxidos, ya que todos contienen oxhidrilos (los óxidos el ión O^{2-}). Adicionando un ácido que disminuya el pH hasta valores en que el hidróxido sea soluble se logre la disolución del mismo.
Por ejemplo: hidróxidos muy estables como $Fe(OH)_3$, necesitan un ácido mineral fuerte.

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3H_2O$$

Hidróxidos que precipitan a valores de pH elevados, como $Cd(OH)_2$, sólo necesitan un ácido débil como el acético, para lograr su disolución.

II. Bases débiles: Amoníaco (NH3)

El NH_3 disuelto se comporta como base frente al disolvente, estableciéndose el equilibrio:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad Kb = 10^{-4,8}$$

El equilibrio se encuentra poco desplazado hacia la derecha, por lo que en este reactivo, se encuentra una gran concentración de moléculas de NH_3 y poca de iones OH^-. Por consiguiente, en las reacciones en que interviene NH_3, pueden actuar las moléculas de NH_3 originando cationes complejos o los iones OH^- formando hidróxidos.

Reacciones con los iones OH^-: las reacciones ácido-base provocadas por la basicidad de NH_3 serán semejantes a las que ocasionan los álcalis fuertes, como el NaOH, pero con la diferencia lógica de la menor concentración de iones OH^- suministrada por el NH_3.

Reacciones con NH_3: algunos cationes tienen tendencia a formar amino complejos; cuando estos complejos son más estables que los correspondientes hidróxidos provocan su disolución.

Reacciones con el ión NH_4^+: en algunos casos entra a formar parte de precipitados. Pero más importante es su actuación como ácido, ya que su adición a soluciones de NH_3 ocasiona una disminución del pH, llegando a provocar disolución de hidróxidos poco estables.

La diferente afinidad de cada una de las especies reaccionantes OH^-, NH_3, NH_4^+, da lugar a distintos comportamientos de los cationes con el reactivo general NH_3.

Se pueden considerar los siguientes casos:

a) Precipitado de hidróxido (u óxido) insolubles

Forman este tipo de precipitado los cationes ácidos como Pb^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, etc. Los cationes que forman hidróxidos anfóteros, como Al^{3+}, no se disuelven en exceso de NH_3, porque la concentración de iones oxhidrilos que suministra es insuficiente para provocar la disolución del hidróxido por formación de oxocomplejos.

b) Precipitado de hidróxido soluble en sales amónicas

Se comportan así, cationes poco ácidos que sus hidróxidos se disuelven a valores de pH relativamente elevados (>7,5). La adición de NH_4^+ disminuye el pH y provoca la disolución de estos hidróxidos. En este caso se encuentran Mg^{2+} y Mn^{2+}.

c) Amino Complejos

Forman amino complejos, más estables que los correspondientes precipitados básicos, los cationes Cd^{2+}, Co^{2+} y Zn^{2+}. Aunque el número de coordinación depende de la concentración de NH_3.

$Cd(NH_3)_4^{2+}$ incoloro $\quad$ $Ni(NH_3)_4^{2+}$ azul

$Zn(NH_3)_4^{2+}$ incoloro $\quad$ $Co(NH_3)_6^{2+}$ amarillento

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ azul intenso

Disolución de los hidróxidos: estos se disuelven de la misma forma ya explicada para el caso los precipitados provenientes de la reacción con hidróxidos alcalinos.

III. Carbonato de sodio

El $CO_3^=$ es anión básico y su alcalinidad se debe fundamentalmente a la reacción de hidrólisis.

$$CO_3^= + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + HO^-$$

1) Reacciones con los iones OH^-

Cationes muy ácidos, presentan mayor afinidad por los iones OH^- que por los $CO_3^=$, dando precipitado de óxido o hidróxidos. Ej. Fe^{3+}, Al^{3+}.

2) Reacciones con los iones $CO_3^{=}$

Cationes poco ácidos presentan mayor afinidad por los iones $CO_3^{=}$ dando carbonatos neutros. Ej Ca^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}.

3) Reacción conjunta con $CO_3^{=}$ y OH^-

Cationes que presentan afinidad semejante por ambos iones, originando carbonatos básicos de composición variable. Son cationes moderadamente ácidos. Ej. Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}(blancos) , Cu^{2+} (azul verdoso) y Co^{2+} (rojizo).

Disolución de los carbonatos

Debido a las propiedades ácidos-base del ion CO_3^{2-}, todos los CO_3^{2-} son solubles en ácidos por protonación del anión. La acidez necesaria para la disolución del mismo va a depender de la estabilidad del mismo. Los más insolubles (los de cationes muy ácidos) necesitan la presencia de ácidos minerales fuertes.

En la figura podemos observar como disminuye la concentración de CO_3^{2-} al aumentar la acidez del medio.

También, dependiendo del catión, los carbonatos podrán solubilizarse en especies complejantes que disminuyen la concentración del mismo: H_3N, CN^-, EDTA, etc.

IV. Ácido sulfúrico

El H_2SO_4 se comporta como ácido fuerte en su primera disociación:

$$H_2SO_4 \leftrightarrow HSO_4^- + H^+$$

La segunda disociación tiene una constante de $10^{-1,9}$, por lo que el ion HSO_4^- puede considerarse como un ácido bastante fuerte y una base muy débil.

$$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$$

Por consiguiente, una solución de ácido sulfúrico presenta:

1) elevada concentración de iones H^+
2) elevada concentración de HSO_4^-
3) muy elevada concentración de SO_4^{2-}

Como precipitante, el anión SO_4^{2-} forma sales insolubles con Pb^{2+} y con los alcalinos térreos: Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}.

Solubilidad de los sulfatos

El sulfato de calcio es bastante soluble en agua. Mientras que los de Pb^{2+}, Sr^{2+}, y Ba^{2+} pueden disolverse selectivamente en ácido etilen-diamino-tetraacético (EDTA).

V. Ácido clorhídrico

El HCl es un ácido fuerte, no oxidante, que se encuentra totalmente disociado en solución acuosa:

$$HCl \longrightarrow Cl^- + H^+$$

Como reactivo general de cationes, su aplicación más importante es como precipitante de cloruros insolubles. Las sales insolubles son las de los cationes Pb^{2+} y Hg_2^{2+}.

El Cl_2 Pb es bastante soluble, aumentando esta solubilidad en caliente, por lo que puede ser disuelto en agua caliente, aumentando la temperatura de sus suspensiones. El Cl_2Hg_2 es muy insoluble y no se disuelven en agua caliente. El Hg_2Cl_2 es soluble en agua de bromo o en agua regia.

PRÁCTICO DE LABORATORIO Nº 2
ANÁLISIS SISTEMÁTICO DE CATIONES
ENSAYOS PRELIMINARES COMPARATIVOS

OBJETIVOS

- ✓ Manejo de las propiedades periódicas con fines analíticos.
- ✓ Manejo de reactivos generales y de grupo.
- ✓ Observar el comportamiento de los cationes frente a diferentes reactivos generales y de grupo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales	Reactivos
Tubos de ensayo Vaso de precipitación de 50 mL Varilla de vidrio Pipetas graduadas de 10 y 5 mL.	NaOH (2N y c) ; (OH) NH_4OH (2N y c) ; (OH) ; NH_3 ; (NH_4^+) Na_2CO_3 (1N) ; (CO_3^{2-}) ; (OH) HCl (2N) ; (Cl^-) $(NH_4)_2SO_4$ (sol. saturada) ; (SO_4^{2-}) NH_4^+/NH_3

PROCEDIMIENTO

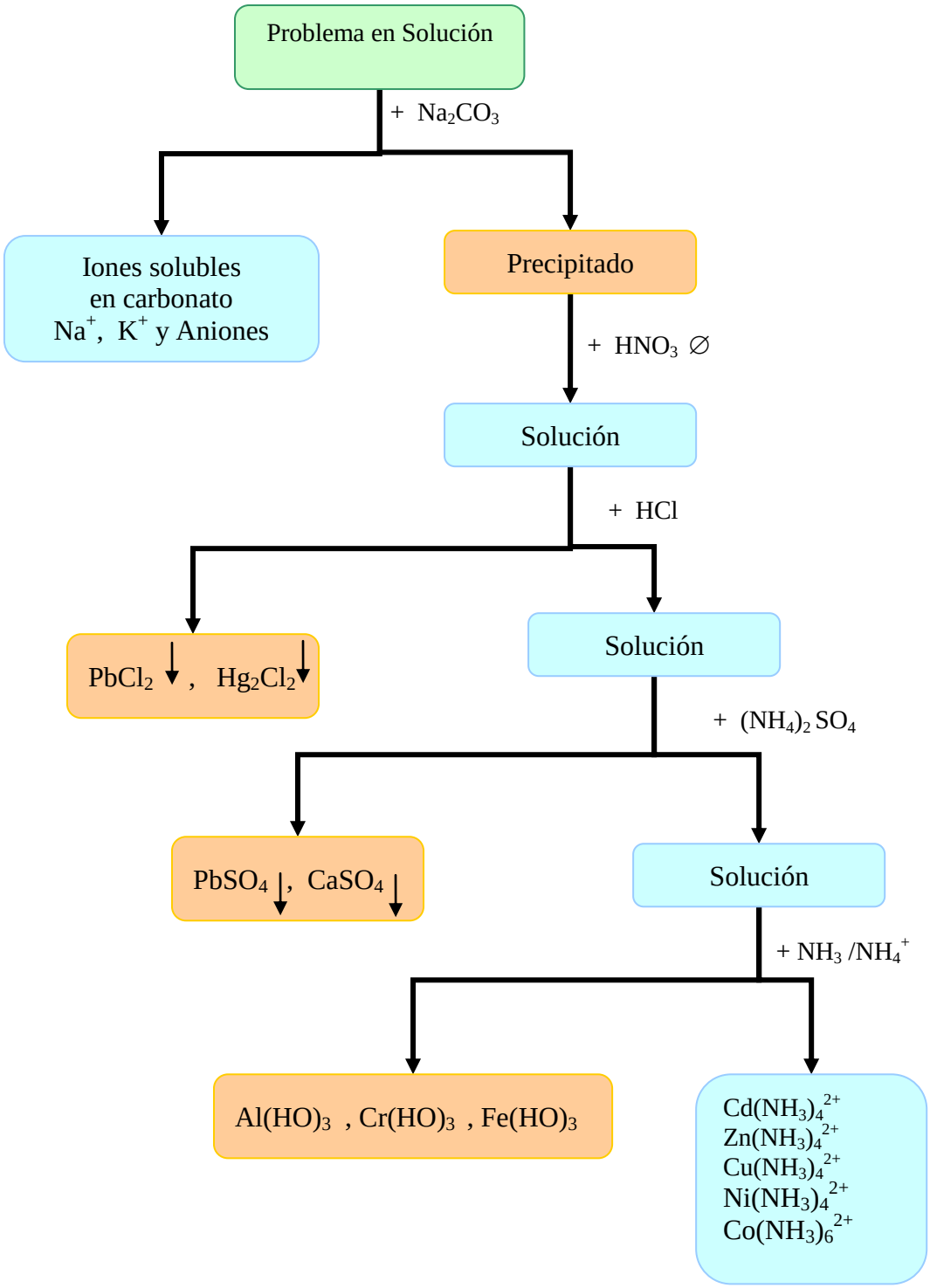
1- En tubos de ensayo colocar 5 gotas de solución de cada una de las especies iónicas a estudiar.
2- Adicionar a cada uno de ellos, gota a gota y agitando, solución del reactivo general cuyo efecto sobre la especie se dispone a observar, siguiendo el orden señalado en esta guía.
3- Observar y anotar cuidadosamente los cambios que se manifiesten, particularmente la formación de gases, sólidos o nuevas especies solubles, anotando en cada caso el aspecto y color del producto de la reacción.
4- Escriba la ecuación que justifica la reacción química correspondiente. En los casos en que no se observen cambios, haciendo uso de sus conocimientos busque la justificación química a tales hechos.
5- El alumno deberá sacar conclusiones sobre las propiedades químicas de interés analítico de los cationes y justificar las mismas. K^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}.

INFORME DEL LABORATORIO:

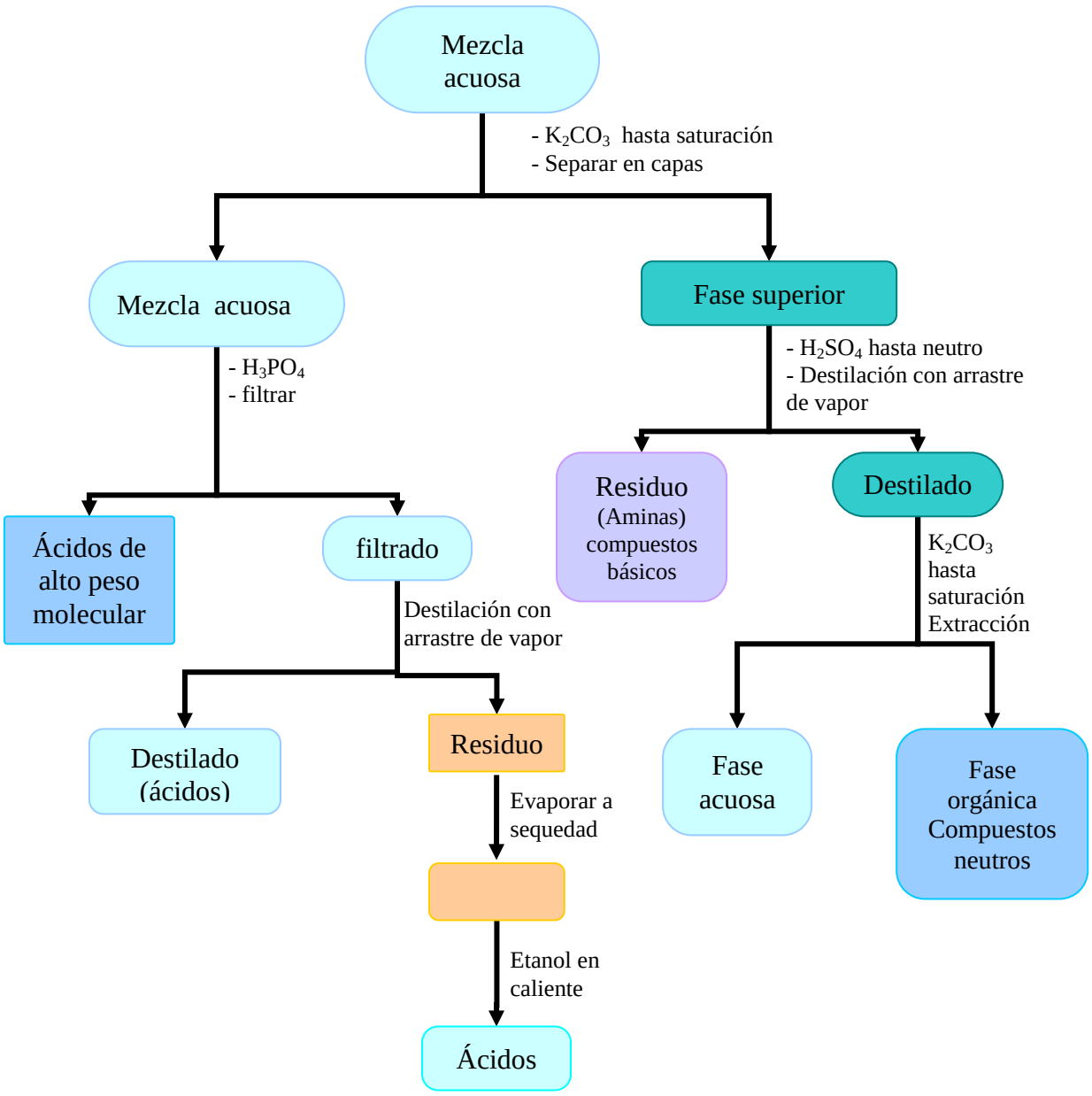
Realizar en un cuaderno de notas el informe correspondiente, la ecuación que justifica la reacción química correspondiente, los cambios que se manifiesten (formación de gases, sólidos o nuevas especies solubles, el aspecto y color del producto de la reacción.

Esquema de Marcha Analítica

1- Marcha del Carbonato de Sodio



1- Marcha sistemática para la separación e identificación de compuestos orgánicos, basada en la destilación y la extracción líquido-líquido (L-L)



ANALISIS DE ANIONES

Los aniones son iones cargados negativamente. Veremos algunos de los más importantes, y para ello los vamos a dividir en tres grupos:

GRUPO I: aniones que precipitan con Acetato de bario o calcio en medio alcalino: AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}

GRUPO II: aniones que precipitan con nitrato de plata en medio ácido débil (HNO_3 2 N): $C1^-$; Br^- I^-, S^{2-}

GRUPO III: está constituido por aquellos aniones que no fueron precipitados por ninguno de los reactivos de los grupos anteriores: NO_3^-, NO_2^- y CH_3COO^-

Previo al análisis de aniones deben eliminarse los cationes que pueden llegar a producir interferencias. Por ello se trata de lograr una solución que contenga solamente cationes que no interfieran, como los alcalinos, Na ó K. Esta solución se logra adicionando carbonato sódico concentrado, precipitarán así todos los cationes, bajo la forma de carbonatos o de hidróxidos, según su acidez y solubilidad de sus sales. La hidrólisis que provoca la disolución del carbonato en agua puede expresarse por la siguiente ecuación química:

$$C0_3^{2-} + H_20 \longrightarrow HCO_3^- + HO^-$$

De aquí surge la necesidad de reconocer el anión carbonato directamente en la solución original. Luego de adicionar carbonato, si aparece un precipitado, se centrifuga y se separa, y en e1 líquido se van a investigar los aniones.

La primera etapa del análisis consiste en realizar observaciones preliminares como ser color, olor, acidez, determinar la presencia o ausencia de oxidantes, reductores o sustancias volátiles.

Si la muestra es incolora se descarta la presencia de aniones coloreados como cromato y permanganato. En caso de ser coloreada habrá que investigar de que anión coloreado se trata, como así también, los que son incoloros.

El pH de la solución, también permite deducir la presencia o ausencia de algunos aniones. En medio ácido fuerte no se podrán encontrar aquellos aniones que se descompongan en medio ácido dando productos volátiles como: carbonato, sulfito, sulfuro.

Además si la muestra es ácida puede haber problemas de incompatibilidades por oxidaciones o reducciones entre aniones, tal es el caso de oxidantes fuertes como cromato, arseniato, permanganato, los cuales reaccionarán con aniones reductores como yoduro, bromuro, sulfuro, sulfito, etc.

ENSAYOS DE GRUPOS

I- Ensayo para grupo I:

Si la muestra es neutra o ácida se la alcaliniza con hidróxido de amonio a fin de asegurar que los aniones de la muestra se encuentren como tales, y no formando especies ácidas poco disociadas, sobre todo para aquellos aniones provenientes de ácidos débiles.

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + Ba^{2+} \longrightarrow \text{NO REACCIONA}$$

Se adiciona acetato de bario 1M y acetato de calcio 1M, la formación de un precipitado indica la presencia de aniones del primer grupo. Si el precipitado es blanco, se descarta la presencia de cromato, ya que el cromato de bario y el cromato de calcio son de color amarillo, por el color del anión.

La ecuación química que representa la precipitación de los aniones de este grupo puede ser escrita:

$$A^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaA\downarrow \qquad A^{2-} = CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}$$

$$2A^{3-} + 3\,Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba_2A_3\downarrow \qquad A^{3-} = AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, PO_4^{3-}$$

$$2A^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaA_2\downarrow \qquad A^- = BO_2^-$$

II- Ensayo para grupo II:

Sobre una porción de la muestra original se adiciona nitrato de plata y luego HNO_3 diluido a temperatura ambiente.

Puede ocurrir que no aparezca precipitado, antes del agregado del ácido nítrico, entonces los únicos aniones que pueden estar presentes son: NO_3^- , NO_2^- ,MnO_4^- ó CH_3COO^- y SO_4^{2-} en cantidades pequeñas o en bajas concentraciones.

Si se forma un precipitado blanco y luego se solubiliza por la adición de HNO_3, se puede tratar de la presencia de BO_2^- , CO_3^{2-} y SO_3^{2-}

Si el precipitado es amarillo además de los anteriores puede tratarse de PO_4^{3-} y/o SiO_3^{3-}; que después del agregado de HNO_3 deja SiO_2

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons SiO_2\downarrow + H_2O$$

Si es rojizo puede ser debido a la presencia de CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, si es negro, se debe a la presencia de S^{2-}, que solo es soluble en HNO_3 diluido y en caliente.

Cualquiera sea el color del precipitado, si luego de adicionarse HNO_3 el precipitado persiste, aseguramos la presencia de aniones del segundo grupo, debido a que tanto el Cl^-, Br^-, I^- y S^{2-} de plata son insolubles en HNO_3 diluido y en frío.

La ecuación química que representa la precipitación de estos aniones es:

$$X^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgX \downarrow \qquad X^- = Cl^-, Br^-, I^-$$

$$X^{2-} + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons Ag_2X \downarrow \qquad X^{2-} = S^{2-}$$

III- Ensayo para grupo III:

Hay que hacer ensayos directos sobre 1a muestra desconocida.

IV- Ensayo para iones reductores:

MUESTRA + ACIDO SULFURICO + PERMANGANATO

Si la solución de permanganato se decolora (púrpura al incoloro), se evidencia la presencia de aniones reductores tales como: SO_3^{2-}, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_2^-, CN^-, SCN^-, AsO_3^{3-}.

El anión Cl^- solo reacciona en concentraciones elevadas con el MnO_4^- y la reacción debe hacerse en medio francamente ácido y en caliente. En medio ácido se exalta el poder oxidante de los aniones.

La hemirreacción que representa la reducción del MnO_4^-, es la siguiente:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Para los reductores, las hemirreacciones serán:

$$2\,Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2\,e^-$$

$$2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,e^-$$

$$S^{2-} \rightleftharpoons S + 2\,e^-$$

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2e^-$$

V- Ensayo para iones oxidantes:

MUESTRA+ HCl + IK + Cl_4C

La aparición de un color violeta en la capa orgánica, indica la presencia de aniones oxidantes, tales como: CrO_4^{2-}, MnO_4^-, NO_3^-, NO_2^- y AsO_4^{3-}

La hemirreacción que representa la oxidación del anión I es:

$$2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,e \quad \text{(pardo violeta)}$$

Para los oxidantes las hemirreacciones serán:

$$CrO_4^{2-} + 8\ H^+ + 3\ e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4\ H_2O$$

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$$AsO_4^{3-} + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$$

$$NO_3^- + 2\ H^+ + 1\ e^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$$

Si el ensayo es muy débil, o sea si la coloración violeta es débil, no se asegura la presencia de oxidantes, puede ser debido a la oxidación del I^- por el O_2 atmosférico.

VI- Ensayo para sustancias volátiles

MUESTRA + ACIDO SULFURICO

Si aparecen burbujas puede deberse a la presencia de: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} . Se calienta, si el olor es picante puede deberse al anhídrido sulfuroso; si el olor es a huevos podridos se debe al sulfuro.

Anhídrido carbónico (CO_2): su reconocimiento es importante ya que es el ensayo principal de los carbonatos, es un gas incoloro, inodoro y no posee propiedades redox.

Anhídrido sulfuroso (SO_2): es un gas incoloro, de olor picante típico, presenta propiedades reductoras.

Sulfuro de hidrógeno (SH_2): es un gas incoloro, con olor característico, reductor.

El ácido acético, al ser calentado, desprende olor a vinagre, si su concentración en la muestra es elevada, característica importante para determinar acetato por la adición de un ácido y calentamiento.

Las reacciones son:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$$

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SO_2 \uparrow + H_2O$$

$$S^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SH_2 \uparrow$$

$$CH_3\text{-}COO^- + H^+ \underset{\varnothing}{\overset{\longrightarrow}{\longleftarrow}} CH_3COOH$$

PRÁCTICO DE LABORATORIO Nº 3
ANÁLISIS SISTEMÁTICO DE ANIONES
ENSAYOS PRELIMINARES COMPARATIVOS

OBJETIVOS

- ✓ Manejo de las propiedades periódicas con fines analíticos.
- ✓ Manejo de reactivos generales y de grupo.
- ✓ Observar el comportamiento de los aniones frente a diferentes reactivos generales y de grupo.

PARTE EXPERIMENTAL:

PROCEDIMIENTOS

1. En tubos de ensayo colocar 5 gotas de solución de cada una de las especies iónicas a estudiar. Adicionar a cada uno de ellos, gota a gota y agitando, solución del reactivo general cuyo efecto sobre la especie se dispone a observar, siguiendo el orden señalado en esta guía.
2. Observar y anotar cuidadosamente los cambios que se manifiesten, particularmente la formación de gases, sólidos o nuevas especies solubles, anotando en cada caso el aspecto y color de del producto de la reacción.
3. Escriba en todos los casos la ecuación que justifica la reacción química correspondiente. En los casos en que no se observen cambios, haciendo uso de sus conocimientos busque la justificación química a tales hechos.
4. El alumno deberá sacar conclusiones sobre las propiedades químicas de interés analítico de los aniones y justificar las mismas.CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_3^-, NO_2^-
5. Utilizando los reactivos disponibles y su propio criterio, intente disolver los precipitados formados en el ejercicio anterior. Justifique.
6. Mediante el análisis de los resultados obtenidos con los reactivos para diferenciar aniones oxidantes y reductores, indique los aniones oxidantes y/o reductores del grupo que analizó.

Ensayos Generales

A- Ensayos de Grupos

Grupo I

a) Colocar 1 ml del desconocido en un tubo de ensayo. Ensayar una gota con tornasol. Si la solución es ácida o neutra, agregar hidróxido de amonio 6 M, gota a gota, hasta que sea alcalina y luego agregar 3 gotas en exceso. Si el desconocido es alcalino, agregar 3 gotas de hidróxido de amonio 6 M.

b) Agregar 1 ml de cloruro de bario 1 M a la solución alcalina, agitar cuidadosamente. La formación de un precipitado indica la presencia de aniones del Grupo I. Guardar esta mezcla para el ensayo de sulfito-sulfuro a realizar luego.

Grupo II

a) Colocar 1 ml del desconocido original en un tubo de ensayo y agregar 1 ml de nitrato de plata 0,5 M. Agitar cuidadosamente.
b) Agregar ácido nítrico 6 M agitando hasta que la solución sea ácida (probar con tornasol). Un precipitado que permanece en la solución ácida indica la presencia de aniones del Grupo II.

Grupo III
No hay un ensayo directo para este grupo. Hacer ensayos individuales directamente sobre la solución desconocida.

B- Ensayo para aniones reductores

a) Colocar 1 ml del desconocido en un tubo de ensayo. Agregar ácido sulfúrico 2 N, gota a gota, hasta que la solución sea ácida y luego 5 gotas en exceso.
b) Agitar, agregar 1 gota de permanganato de potasio 0,01 M y agitar de nuevo. Una inmediata decoloración de la gota de permanganato indica al menos un agente reductor.
c) Si la primera gota de permanganato es decolorada, agregar 1-2 gotas de permanganato de potasio. Estas también podrían decolorarse si están presentes otros agentes reductores.

C- Ensayo para aniones oxidantes

a) Colocar 1 ml. del desconocido en un tubo de ensayo. Agregar ácido clorhídrico 6 M hasta que la solución sea ácida y luego agregar 10 gotas en exceso.
b) Agregar a esta solución 10 gotas de yoduro de potasio 1 M y 1 ml de tetracloruro de carbono. Tapar el tubo con un tapón y agitar vigorosamente. Los agentes oxidantes producirán la liberación de yodo, el que coloreará al tetracloruro de violeta intenso. Un ensayo débil no debe ser tenido en cuenta, porque puede ser causado por el oxígeno del aire.

D- Ensayo para sustancias volátiles

a) Colocar 1 ml. del desconocido en un tubo de ensayo.
b) Dejar escurnr el contenido de un gotero lleno con ácido sulfúrico 2N por la pared del tubo, observando atentamente. Si se forma efervescencia o formación de pequeñas burbujas, pueden encontrarse los siguientes iones: CO_3^{2-}, SO_3^{2-} y S^{2-} . El ion carbonato siempre produce burbujas, en cambio los otros iones producen efervescencia cuando están presentes en altas concentraciones.
c) Calentar la solución anterior y oler con precaución la boca del tubo. EI ion sulfito produce dióxido de azufre gaseoso, de olor picante y el ion sulfuro forma el gas sulfuro de hidrógeno. A veces se forma un precipitado de azufre libre cuando se acidifican sulfuros, debido a la oxidación por el aire. Al hervir los acetatos dan vapores de ácido acético (olor a vinagre).

INFORME DEL LABORATORIO:
Realizar en un cuaderno de notas el informe correspondiente, la ecuación que justifica la reacción química correspondiente, los cambios que se manifiesten (formación de gases, sólidos o nuevas especies solubles, el aspecto y color del producto de la reacción.