

## Algunas Notas sobre el Análisis Químico Cualitativo

El análisis químico puede ser cualitativo o cuantitativo. En el análisis cualitativo se desea conocer cuáles son las especies o elementos presentes en una muestra. En el análisis cuantitativo se está más interesado en determinar las cantidades relativas de una o más de las especies presentes en la muestra.

El esquema de análisis cualitativo clásico tiene unos 100 años de existencia y sin embargo continúa siendo una parte importante del entrenamiento del futuro químico, dado que ofrece un medio efectivo de presentación de la química inorgánica descriptiva, pero además, de importantes principios químicos; especialmente aquellos relacionados con el equilibrio iónico.

Durante el desarrollo del curso se observaran y estudiaran los parámetros o variables que afectan la separación de las diferentes especies que integran una muestra, de acuerdo con sus características de reactividad química, al ponerlas en contacto con otras especies conocidas en concentraciones variables. Así estudiaremos el efecto que tienen las variaciones de las concentraciones en los posibles equilibrios que pudieran estar presente; equilibrios ácido-base y los equilibrios de precipitación. Así mismo, será posible observar en toda su dimensión la complejidad de las diferentes rutas de reacciones que pueden presentarse cuando dos o más especies químicas están presentes en un mismo medio.

Los más de 100 años de la investigación analítica cualitativa, en conjunción con los estudios de química inorgánica descriptiva, han permitido acumular suficientes reacciones características que hoy día permiten separar en grupos a las especies químicas, en especial a los iones de los elementos de la tabla periódica y posteriormente, la separación de los iones (aniones y cationes) dentro de un grupo determinado hasta lograr aislar cada especie para, finalmente, lograr su identificación mediante algunas reacciones específicas en ausencia de especies interferentes.

Generalmente las separaciones se efectúan mediante una precipitación selectiva de un grupo de especies con reactividad similar frente a un reactante común. Tales separaciones involucran regularmente una solubilidad diferencial, en términos generales en el solvente en uso; en este caso, la solubilidad en agua, en soluciones ácidas o en soluciones básicas. Finalmente, luego que la especie ha sido aislada completamente, se realiza una prueba o reacción confirmatoria, que puede involucrar un cambio de color, la formación de un precipitado -coloreado o no, o la generación de un gas característico.

### La buena práctica o técnica en el laboratorio.

Durante el presente curso será necesario observar una serie de precauciones relacionadas con la buena práctica de las técnicas de análisis químico:

1. Siempre se ha de usar agua destilada (¿Por qué?)
2. Es esencial que todo el material de vidrio esté limpio.
3. Se debe etiquetar o marcar adecuadamente todos los tubos de ensayo en uso.
4. Nunca se debe introducir la punta del dispensador en la boca del tubo de ensayo.
5. A objeto de ahorrar tiempo, tome en consideración que 20 gotas de solución equivalen aproximadamente a volumen de un mililitro (1 mL)
6. Mezcle bien las soluciones, siempre teniendo cuidado al agitar los tubos con cuidado y suavemente, golpeándolos lateralmente por el fondo con los dedos.
7. El pH de una solución se determina mejor si se remueve, con ayuda de un agitador o varilla de vidrio, una gota de la solución para luego colocarla sobre un pequeño pedazo de papel indicador

- universal.
8. Siempre se debe tener a disposición un “*beaker*” o vaso de precipitados de unos 100-150 mL con agua herviente para calentar las soluciones en los tubos de ensayo.
  9. Para efectuar una precipitación, añada el reactivo indicado al tubo de ensayo con la muestra, mezcle bien y caliente la solución, si así es requerido. Cuando parezca que la precipitación haya sido completa proceda a centrifugar la mezcla. Antes de centrifugar y remover el líquido sobrenadante, agregue una gota de exceso del reactivo precipitante; si la precipitación no ha sido completa se formará más precipitado. Si este es el caso, añada unas gotas más hasta asegurar una precipitación completa.
  10. Para centrifugar, asegúrese de balancear el tubo con su mezcla con otro tubo de dimensiones similares y con un volumen de agua similar. Centrifugue por períodos de 30 segundos; el resultado variará con el tipo de precipitado y la velocidad de centrifugación. Use siempre la centrifuga asignada a su grupo; para esto póngase de acuerdo con su grupo de trabajo.
  11. Retire la solución sobrenadante, de ser posible, empleando una pipeta (pasteur o capilar), colocando o decantando el sobrenadante en otro tubo de ensayo limpio. El precipitado debe ser siempre lavado con agua destilada o el reactivo indicado; para esto agregue unas cuantas gotas, centrifugue nuevamente y elimine el sobrenadante. Repita este procedimiento al menos un par de veces.
  12. Tome nota cuidadosa de los colores, texturas, olores, calentamientos o desprendimientos de gases; dado que todos estos constituyen pistas acerca de la identidad de los posibles constituyente de la muestra.

### **Importancia de las reacciones de precipitación en Química Analítica.**

Las reacciones de precipitación tienen diversas aplicaciones en el análisis químico; a continuación se enumeran las más importantes:

1. Los métodos separativos: en la generalidad de los casos las muestras están constituidas por múltiples componentes que pueden interferir entre sí en sus respectivas determinaciones. Por eso es común que la etapa determinativa en el análisis de un analito dado sea precedida por su separación respecto de los componentes de la muestra que interfieren. La precipitación del analito problema o de los componentes que interfieren es la más antigua de las técnicas de separación usadas en análisis.
2. El análisis gravimétrico: los métodos gravimétricos consisten en la precipitación del analito de interés bajo la forma de un compuesto insoluble y en alto grado de pureza. Este análisis incluye técnicas de filtración, secado o calcinación del precipitado y la determinación de su masa. Por ejemplo, la determinación de sulfato en una muestra puede efectuarse por precipitación con un exceso de solución de cloruro de bario, lavado del precipitado, filtración, calcinación y pesada; a partir de la masa de  $\text{BaSO}_4$  obtenida, se puede calcular el contenido de sulfato en la muestra. La gravimetría ocupó un lugar fundamental en el desarrollo de la Química Analítica, y si bien ha sido desplazada por métodos volumétricos primero y luego por métodos instrumentales, la gravimetría conserva la ventaja de ser un método absoluto, es decir que la determinación no necesita de patrones de comparación.
3. La volumetría de precipitación: se basa en medir el volumen de solución de un reactivo de concentración conocida necesario para lograr la precipitación total del analito problema, disuelto en un dado volumen de solución de la muestra. Por ejemplo, la determinación de cloruros en una muestra puede realizarse adicionando lentamente una solución de nitrato de plata, de concentración exactamente conocida, sobre un volumen exactamente medido de solución de la muestra, hasta lograr precipitar completamente el cloruro como  $\text{AgCl}$ . Midiendo

el volumen de  $\text{AgNO}_3$  consumido puede calcularse el contenido de cloruro de la muestra.

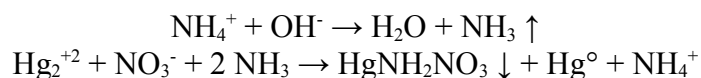
#### 4. Preparación o síntesis de sustancias.

### **Separaciones Analíticas.**

Se entiende por separación el proceso por el cuál se aíslan entre sí los constituyentes de una muestra haciendo uso de alguna propiedad física o química de los componentes presentes.

Los métodos de separación pueden clasificarse en:

1. Separaciones por precipitación: Un ejemplo clásico y bien conocido es la marcha sistemática del sulfhídrico, cuyo objetivo es separar, en grupos más reducidos, a los cationes presentes en una muestra inorgánica por precipitaciones sucesivas, para luego identificar todos los iones metálicos presentes en la muestra.
2. Separaciones por extracción líquido-líquido: Involucran el contacto íntimo (fuerte agitación) entre una solución acuosa de la muestra y un solvente inmiscible con el agua, en presencia de un reactivo; el producto de la reacción del analito problema o de las sustancias que interfieren es extraído por el solvente orgánico. La identificación de Ni (II) en presencia de Co (II) suministra un ejemplo: Ni (II) reacciona con el reactivo orgánico dimetilglioxima (DMG) en medio amoniaco para dar un quelato rojo; si existe Ni abundante aparece un precipitado rojo, pero si la concentración de Ni es baja el quelato puede pasar desapercibido. Para aumentar la sensibilidad se agrega un pequeño volumen de cloroformo para extraer y concentrar el quelato Ni-DMG hacia la fase orgánica; la que se colorea de amarillo. El Co (II) también origina con DMG un quelato, muy estable y soluble en agua, de color pardo y extraíble por el cloroformo; obviamente, la presencia de Co (II) interfiere en la detección de pequeñas cantidades de Ni y debe eliminársele antes de practicar la reacción. Para ello se aprovecha que Co (II) forma con el anión tiocianato, en medio ácido, un complejo de color azul que es extraído por el solvente acetato de etilo (inmiscible con agua). En consecuencia la muestra se acidifica, se adiciona solución de KSCN y un volumen de acetato de etilo, se agita, se deja separar ambas fases, se separa la fase orgánica y se desecha. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario para obtener fase orgánica incolora. Sobre la solución acuosa remanente (libre de Co) se adiciona amoníaco, solución de DMG y un volumen pequeño de cloroformo; la obtención de una coloración amarilla o ligeramente rosada en fase orgánica indica presencia de Ni (II).
3. Separaciones por volatilización: La muestra es tratada con un reactivo que transforma al analito en una especie volátil que se desprende al calentar. Los vapores se hacen reaccionar con un reactivo para la detección del analito. Por ejemplo, para detectar la presencia de amonio la muestra es alcalinizada con NaOH y se calienta; en la boca del tubo de ensayos se coloca una tira de papel impregnada en nitrato mercurioso. La formación de una mancha negra de Hg metálico en el papel, producido en la dismutación del  $\text{Hg}_2^{+2}$  por acción del amoníaco, indica la existencia de amonio en la muestra:



Siendo el precipitado (nitroamido de mercurio) de color blanco, y el mercurio, en partículas muy pequeñas, negro.

4. Métodos cromatográficos: estos métodos se estudiarán en los cursos de análisis instrumental. Necesitan cantidades muy pequeñas de muestra, son muy versátiles, producen separaciones muy limpias, son automatizables y en general capaces de separar, identificar y cuantificar, simultáneamente, a los componentes de la muestra. Son los métodos de separación de elección en la Química Analítica moderna.

### **Tipos de Precipitados.**

La precipitación de cualquier sustancia ocurre desde sus soluciones sobresaturadas. En el caso de sustancias iónicas esto ocurre cuando el producto de la concentración de los iones en solución es mayor que el  $K_{ps}$  para la reacción:

$$Q = [A+]^{ss} [B-]^{ss} > K_{ps} = [A+]^s [B-]^s$$

Donde los subíndices  $s$  y  $ss$  indican las concentraciones en las soluciones saturada y sobresaturada, respectivamente.  $Q$  debe ser significativamente mayor que  $K_{ps}$  para que la precipitación se inicie. Entre los valores de concentración correspondientes a  $Q$  y a  $K_{ps}$  existe una zona metaestable de sobresaturación, en la cual la precipitación puede desencadenarse por acción de agentes extraños (como polvo atmosférico); de no mediar estos agentes, deberá alcanzarse el valor  $Q$  para que la precipitación se produzca. Por ejemplo, en la precipitación de  $AgCl$  en ausencia de agentes extraños  $Q$  debe ser al menos el doble que el  $K_{ps}[AgCl]$ , y en la precipitación de  $BaSO_4$ ,  $Q$  deberá exceder en al menos 160 veces el valor del  $K_{ps}[BaSO_4]$  para que se formen cristales visibles. La gran diferencia en los valores críticos de  $Q$  en estos dos casos demuestra que la precipitación es un proceso altamente específico; estos ejemplos, han sido profusamente investigados y se los ha considerado como representantes típicos de precipitados cristalinos ( $BaSO_4$ ) y caseosos ( $AgCl$ ), respectivamente. Así, los precipitados se clasifican en función del tamaño (diámetro) de sus partículas ( $d$ ) en los siguientes tres tipos:

- Precipitados cristalinos,  $d > 0.1 \mu m$ . Ejemplo:  $BaSO_4$
- Precipitados caseosos,  $0.1 \mu m > d > 0.01 \mu m$ . Ejemplo:  $AgCl$
- Precipitados gelatinosos,  $d < 0.01 \mu m$ . Ejemplo:  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

Esta clasificación simple permite efectuar un estudio sistemático de las características de los distintos tipos de precipitado; pero, tanto el tamaño como la forma de las partículas de sólido pueden modificarse variando las condiciones en que se produce la precipitación. Por ejemplo, puede obtenerse un precipitado gelatinoso de  $BaSO_4$  si se mezclan soluciones concentradas de  $Ba(SCN)_2$  y de  $MnSO_4$  en mezcla hidro-alcohólica. Por otro lado, el  $AgCl$  precipita en grandes cristales si se lo obtiene desde una solución amoniacal de  $AgCl$  evaporando lentamente el amoniaco.

Usualmente la obtención de un precipitado requiere el mezclado de dos soluciones, de forma que durante unos breves instantes el medio no será homogéneo, presentando algunas zonas muy altas concentraciones de reactivos. Si bien la mayor parte de las técnicas de precipitación, especifican la adición lenta del reactivo precipitante, con agitación continua y en condiciones experimentales tales que el precipitado no sea demasiado insoluble, aún tomando estas precauciones se produce una excesiva sobre-saturación en la zona de la solución sobre la que cae la gota de reactivo precipitante, y esto, puede llevar a la formación de un número muy grande de núcleos. Un exceso de núcleos primarios, conduce a la obtención de sólidos altamente dispersos y más propensos a contaminación por adsorción.