

Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química

**Guía de Laboratorio
Química Analítica I
Suplemento**

**Elaborado por
Dr. Ricardo Hernández
Profesor Agregado**

Mérida Septiembre de 2010

Técnica en el Laboratorio de Análisis Químico Cualitativo

El análisis químico puede ser de naturaleza cualitativa o cuantitativa. En el análisis cualitativo el objetivo es conocer cuáles son las especies o elementos presentes en una muestra; mientras en el análisis cuantitativo el objetivo es conocer las cantidades relativas de cada componente presente. En este laboratorio nos dedicaremos a los análisis de tipo cualitativo.

El esquema de análisis cualitativo clásico data de algo más de un siglo y aunque se han desarrollado diferentes técnicas que permiten análisis integrales en fracciones de minuto, el esquema lento y tedioso de análisis clásico por vía húmeda continua siendo una parte muy importante del entrenamiento de un químico. El análisis clásico proporciona un medio efectivo de introducción de la química inorgánica descriptiva e ilustra principios químicos fundamentales, especialmente aquellos relacionados con el equilibrio iónico.

El esquema de análisis clásico involucra la separación de las especies presentes (iones) por precipitaciones selectivas que típicamente se basan en la solubilidad diferencial en agua, soluciones ácidas o básicas, o mediante reacciones redox que convierte el ion en cuestión a un estado de oxidación diferente. Finalmente, la confirmación de la existencia o presencia de un ion se realiza mediante pruebas confirmatorias que típicamente involucran un cambio de color, la formación de un precipitado característico o ambas. Las pruebas confirmatorias deben realizarse sólo en presencia del ion en cuestión; pues la presencia de otros iones suele interferir obteniéndose falsos positivos.

Guía o Protocolo General para el Buen Análisis

- **Es esencial que todo el material de vidrio esté limpio;** aunque no necesariamente seco.

- **Sólo debe emplearse agua de pureza adecuada;** agua destilada (AD), bidestilada (ABD) o agua desionizada (ADI). Nunca agua del grifo.

- **Se debe etiquetar adecuadamente los recipientes** que contengan la muestra o las diferentes fracciones de la misma; para esto conviene tener a disposición un buen marcador y/o etiquetas adecuadas.

- **Siempre tenga lista agua a punto de ebullición,** en un vaso de precipitados (150 a 250 mL), para calentar las soluciones en los tubos de ensayo.

- **El pH** aproximado de una solución puede ser estimado tomando una porción de la solución (aproximadamente una gota) con una vara de vidrio y colocándola en un pequeño pedazo de *papel indicador universal*.

- **Para evitar contaminación de los reactivos,** evite poner en contacto la punta de los goteros con los recipientes donde se realizan las pruebas. A efectos de estimar volúmenes, tome en cuenta que 20 gotas son aproximadamente igual a 1 mL.

- **Mezcle bien las soluciones** en los tubos de ensayo mediante golpes suaves contra la palma o los dedos de su mano, o contra algún objeto de goma.. **Nunca** agite los tubos de ensayo de manera violenta, ni contra objetos que puedan causar su ruptura. **Nunca** tape la boca de los tubos de ensayo para agitarlos. **Nunca** tape los tubos de ensayo con sus dedos.

-

Guía o Protocolo General para el Buen Análisis (Continuación)

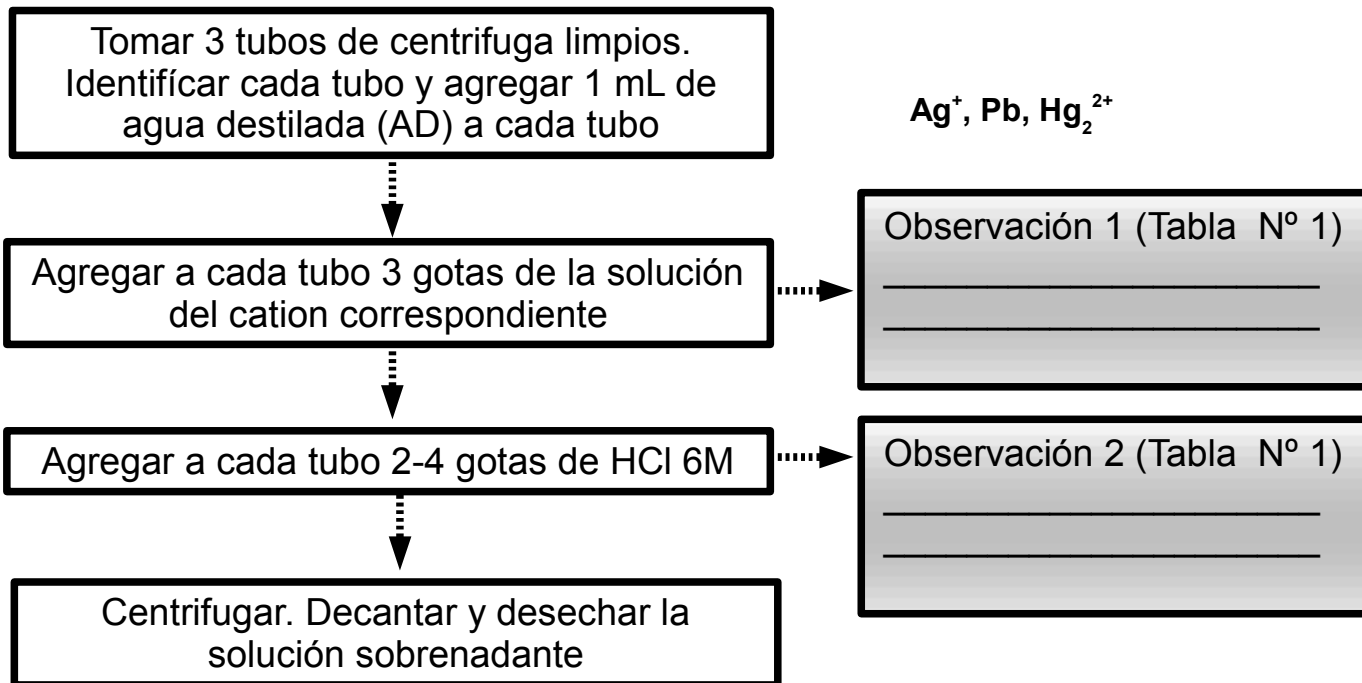
•**Para efectuar una precipitación en un tubo de ensayo**, agregue el reactivo indicado al tubo que contiene el ion de interés y mezcle completamente. Caliente la mezcla si así se le indica (ocasionalmente ayuda a formar cristales más grandes). Antes de separar el solvente (sobrenadante) del precipitado, agregue una gota en exceso del agente precipitante para asegurar que la precipitación ha sido completa. Si la precipitación ha sido incompleta repita la adición de agente precipitante hasta que la precipitación sea completa. Cuando la precipitación sea completa centrifugue la mezcla.

•**Para centrifugar**, coloque el tubo de centrifuga conteniendo la muestra en una de las posiciones de la centrifuga y balancéelo con otro tubo de iguales características y con un volumen similar de agua. Centrifugue entre 30-60 segundos; el período de tiempo dependerá de la naturaleza del precipitado. El sobrenadante se remueve usualmente decantando, pero también puede ser removido empleando una pipeta o gotero largo. Luego de esto el precipitado debe ser lavado, usualmente con AD y algunas gotas del reactivo precipitante.

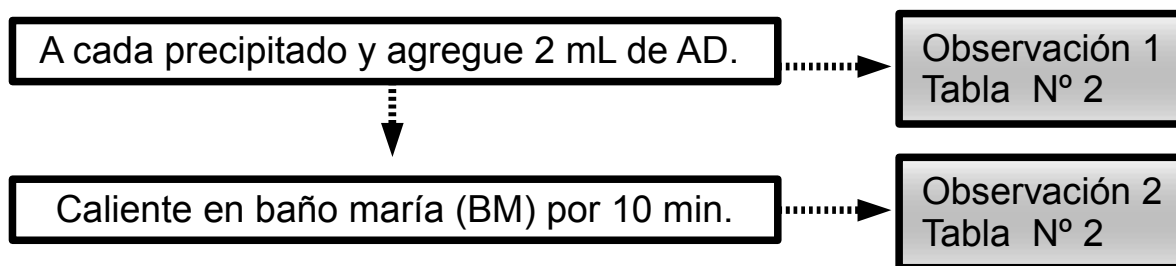
•**Siempre lleve un registro cuidadoso** de sus observaciones en el cuaderno de laboratorio; especialmente de los colores, texturas, olores, efervescencias, etcétera.

Ejemplo de esquema
Práctica N° 2
Reacciones Características de los grupos I y II

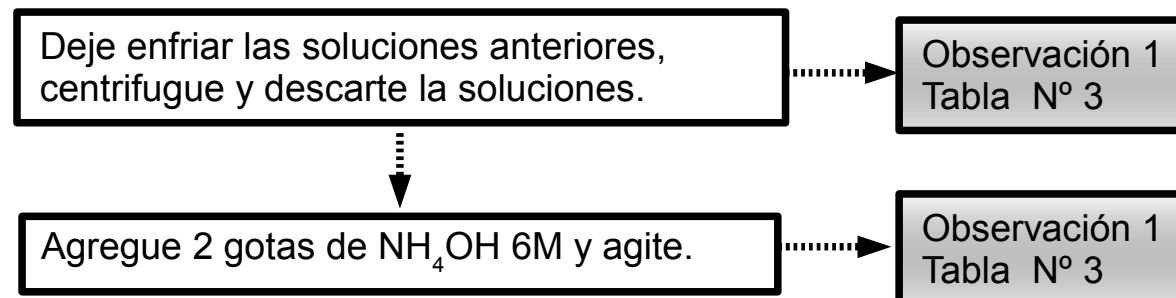
1) Reacciones con el ion Cl



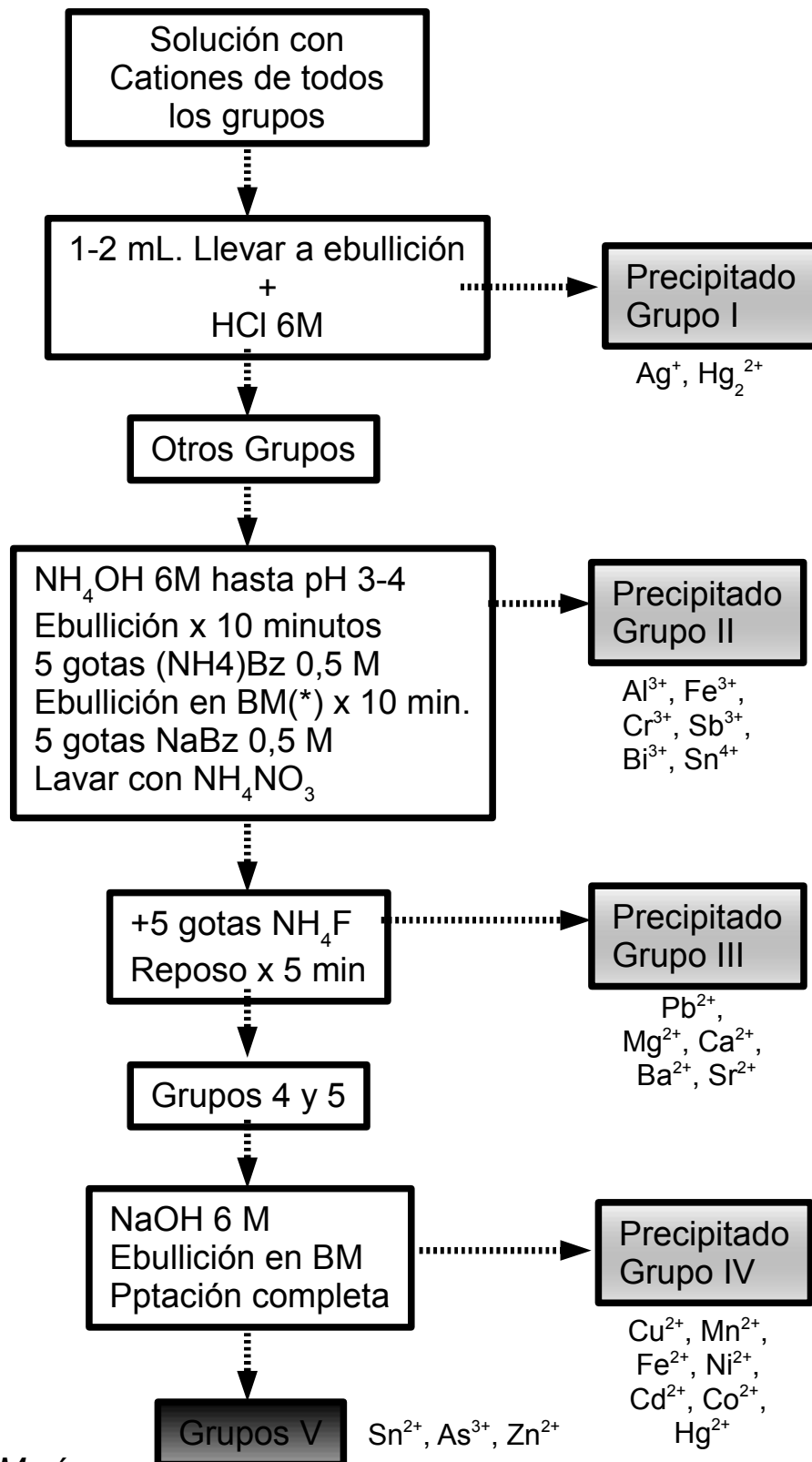
2) Estudio de solubilidad de los precipitados



3) Reacciones de identificación: a) Reacción con NH₄OH 6M



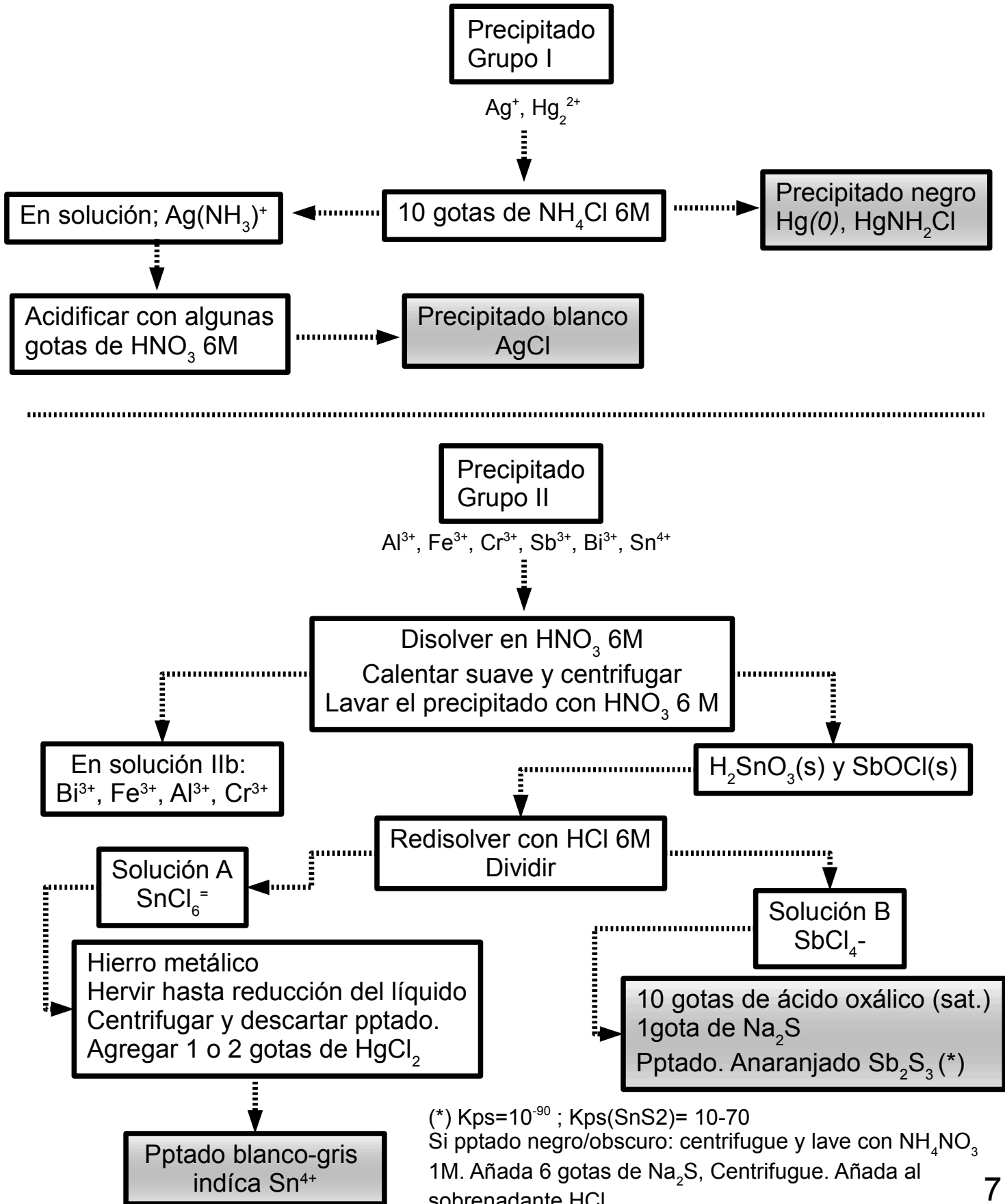
Marcha Analítica de Cationes (Esquema resumido)



BM: Baño María

Marcha Sistemática del Grupo I y II

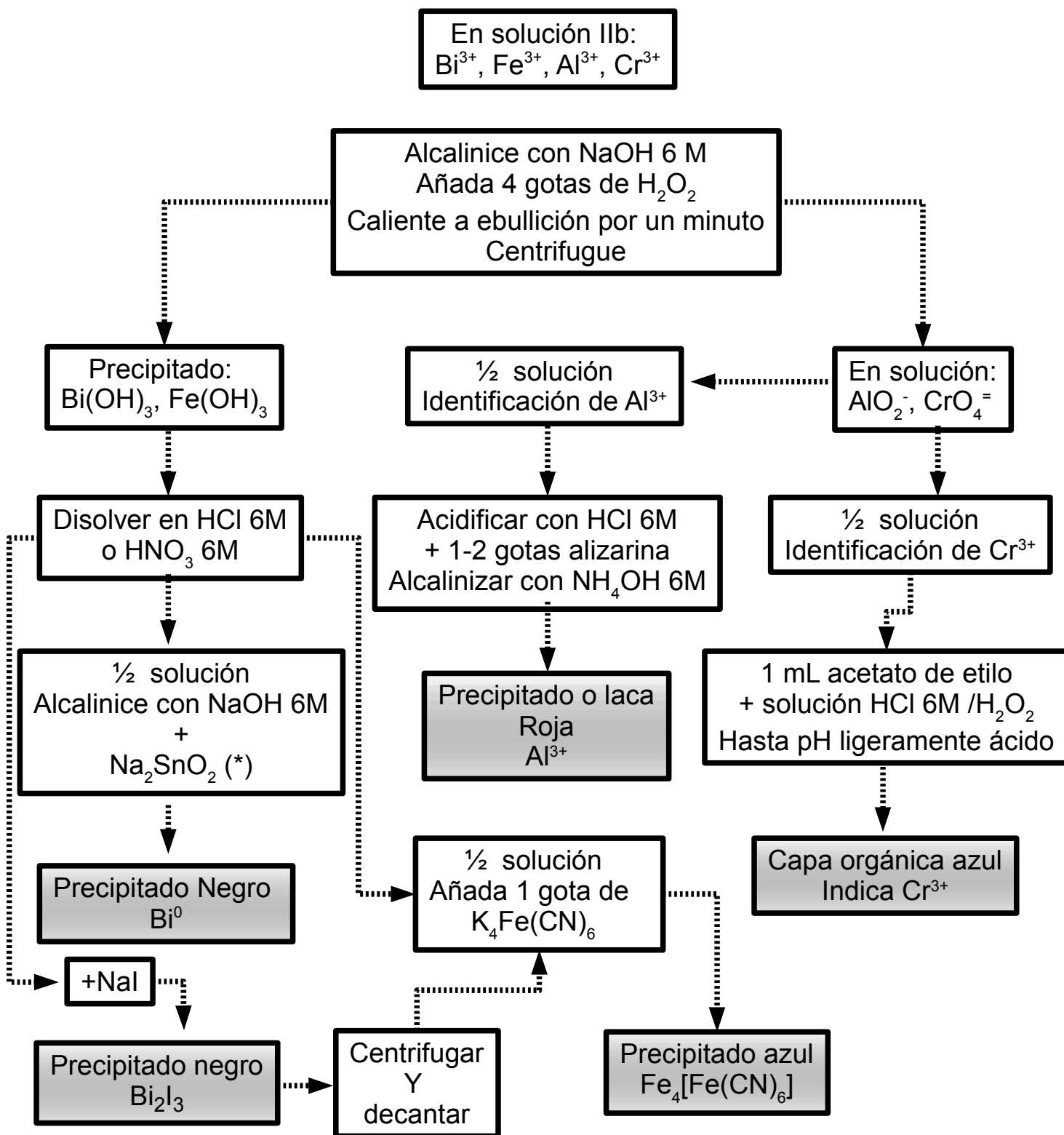
Reacciones Características



Marcha Sistemática del Grupo II

Cationes Bi^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

Reacciones Características

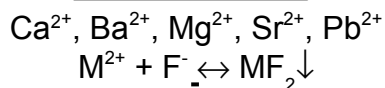


(*) Preparación de Na_2SnO_2 : 2 gotas de SnCl_2 0,1M + NaOH 6M hasta redissolver el ptoado formado

Marcha Sistemática del Grupo III

Reacciones Características

Precipitado
Grupo III



Lavar con KOH-K₂CO₃ varias veces
centrifugar y unir lavados

En solución:
Plumbito (PbO₂⁻)

CaF₂, BaF₂,
MgF₂, SrF₂

Acidifique con HAc
2 gotas de Na₂S 0,1 M
Repita con NaI

Redisolver con unas gotas (3) de HCl 12M
y 10 gotas de H₃BO₃ saturado (*)
Sature con NH₄Cl sólido y alcalinice con
NH₄OH 15 M; añada 2 gotas de exceso
Caliente a ebullición,
añada 5 gotas de (NH₄)₂CO₃ 0,1 M
Deje reposar 3 minutos
Centrifugue

(*)Forma
Complejo
BF₄⁻

**Pptado Negro PbS
o Amarillo de Pbl**

Solución
Mg²⁺

Precipitado
Carbonatos de
Ba²⁺, Ca²⁺ y Sr²⁺

Añada 10 gotas de NaOH 6M
Coloque en crisol y evapore a sequedad;
repita si persiste el olor a amoniaco.
Acidifique con HCl 6M y agregue 1 mL
agua y 1-2 gotas de Magnesón.
Alcalinice con NaOH 6M; agregue 5 gotas
de exceso.

Disuelva en HAc 6 M
Añada 2 gotas de exceso
Añada 3 gotas de NH₄Ac 3M
Añada 2 gotas de K₂CrO₄ 1M
Centrifugue

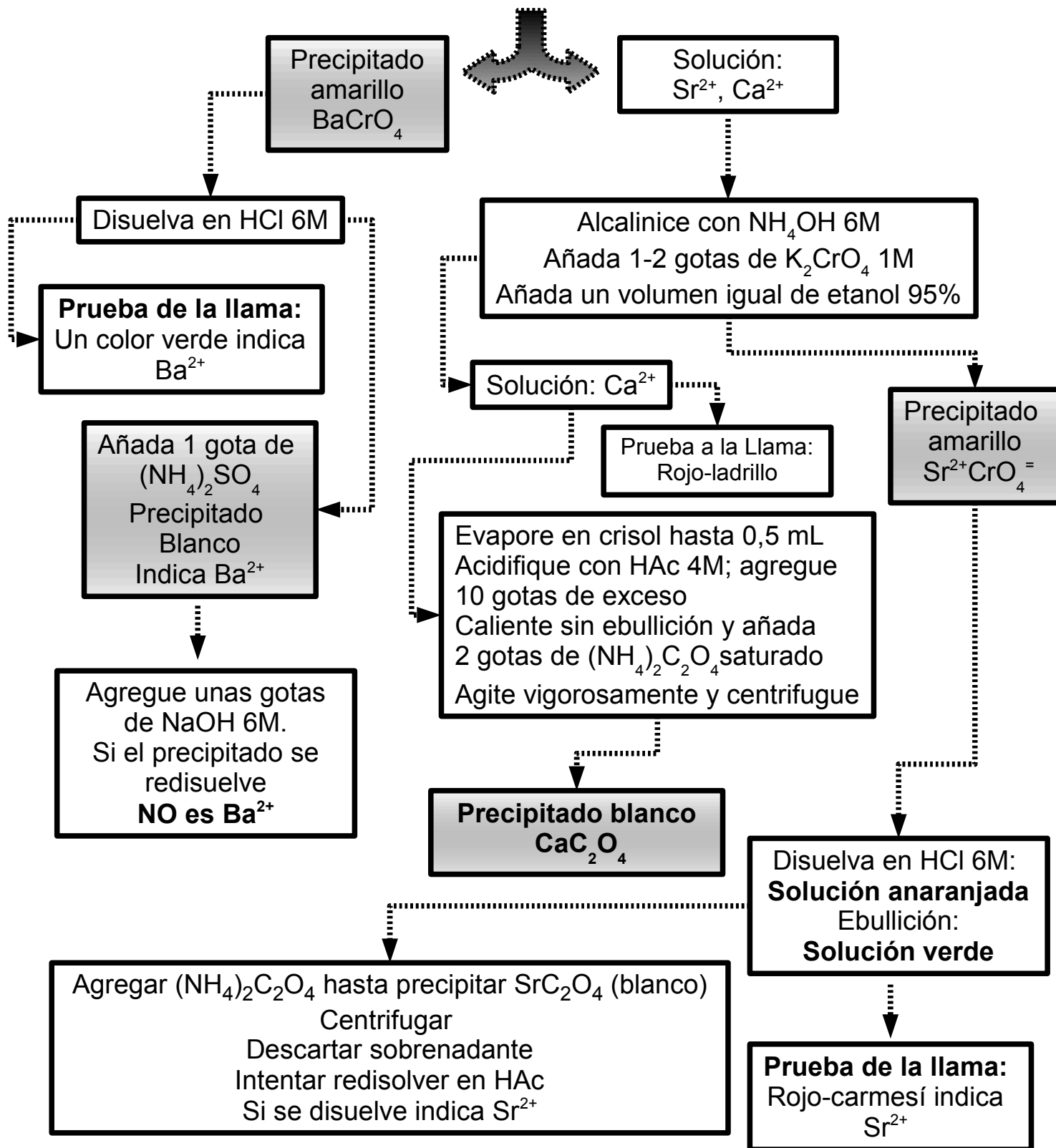
Laca azul indica Mg²⁺

**Pptado.
BaCrO₄**

Solución:
Sr²⁺, Ca²⁺

Marcha Sistemática del Grupo III
Reacciones Características
Continuación:

Reacciones características de Ba^{2+} Sr^{2+} y Ca^{2+}

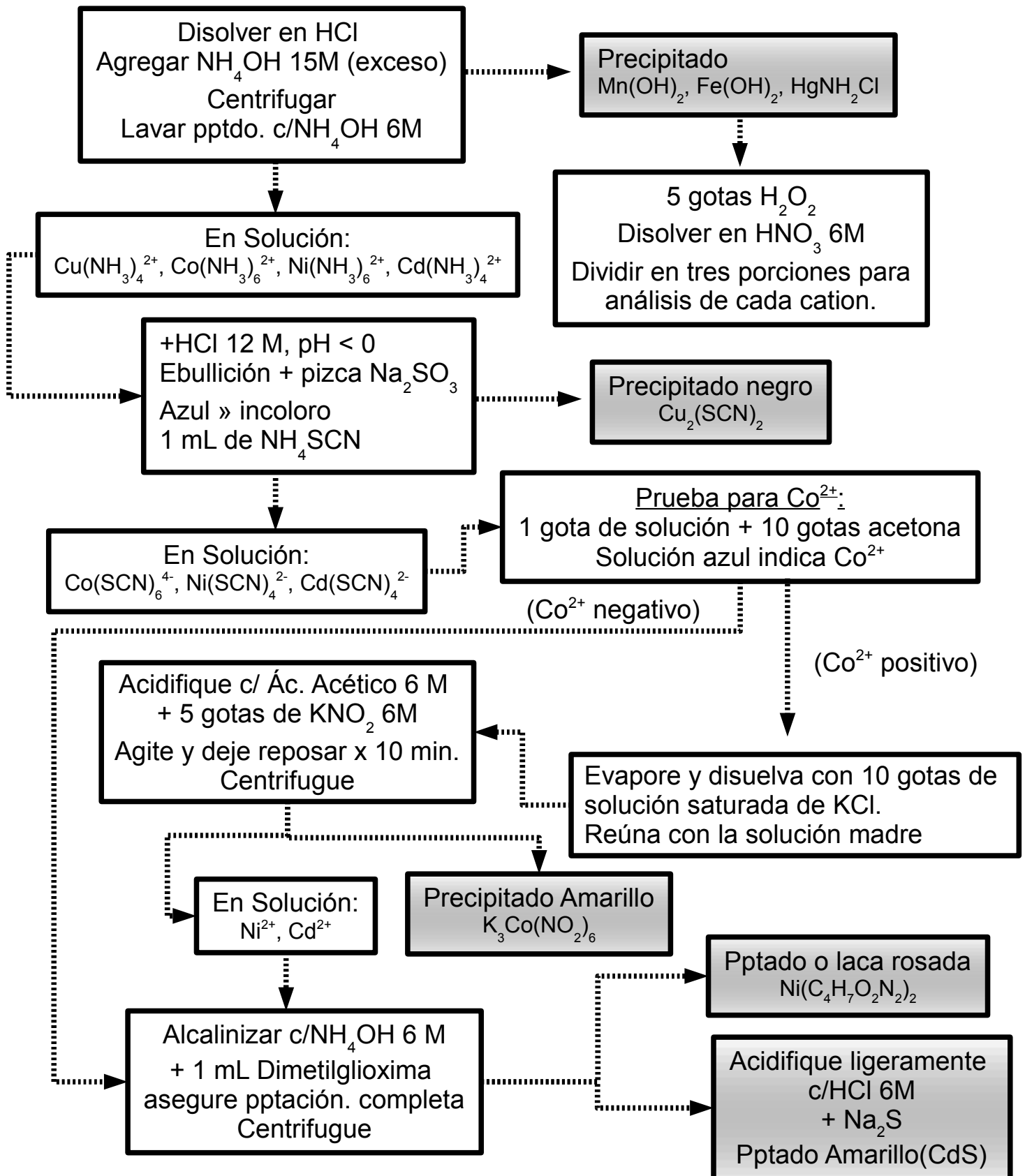


Marcha Sistemática del Grupo IV

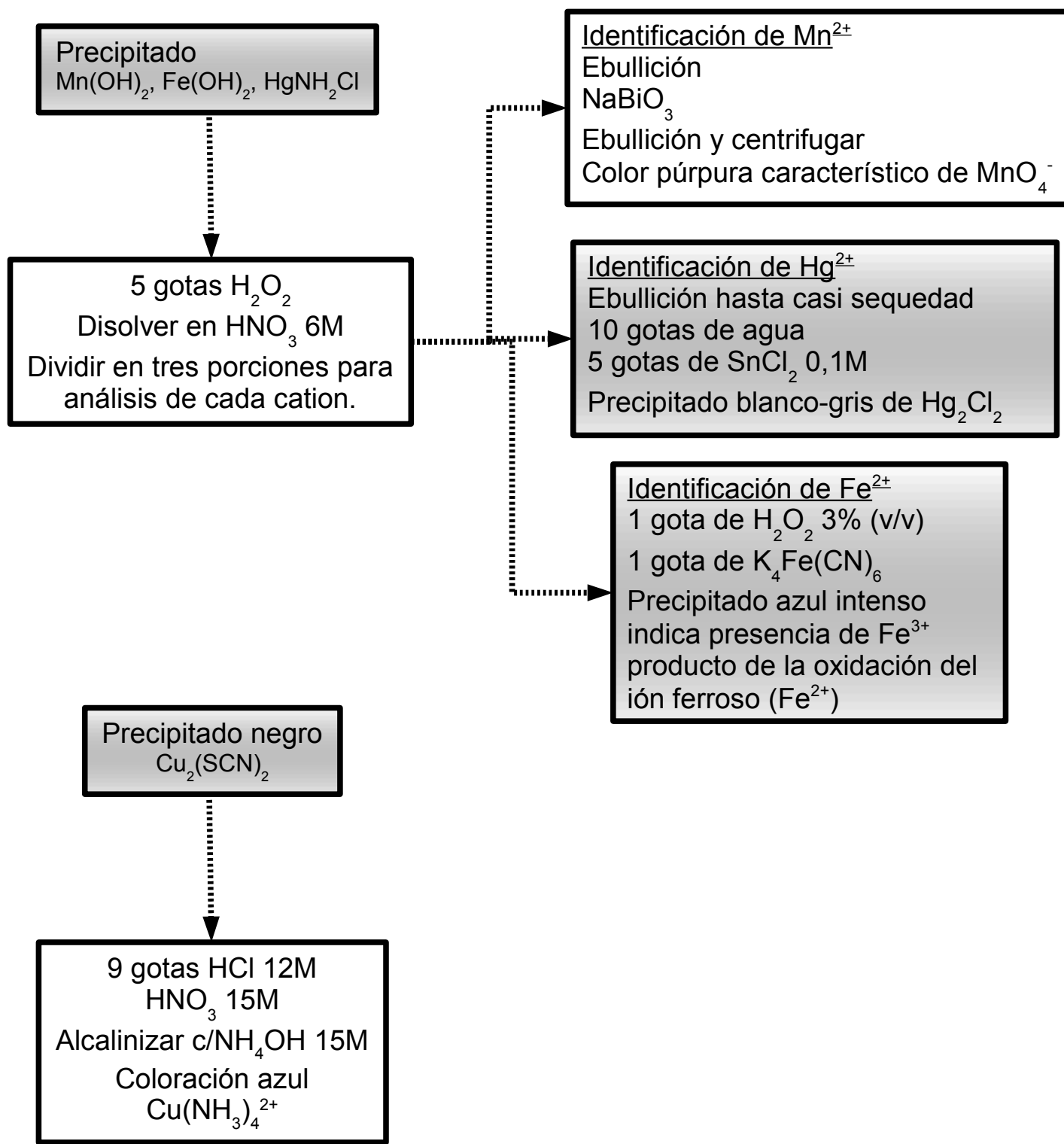
Reacciones Características

Precipitado obtenido por adición de NaOH 6 M

(Cu(OH)₂, Mn(OH)₂, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂, Cd(OH)₂, Co(OH)₂, Hg(OH)₂)



Marcha Sistemática del Grupo IV
Reacciones Características
...Continuación...



Marcha Sistemática del Grupo V

Reacciones Características

Zn²⁺, Sn²⁺ y As³⁺

Grupos V en NaOH 6 M

Sn²⁺, As³⁺, Zn²⁺

Agregue exceso de NH₄OH 15 M
Centrifugue y lave el pptado con NH₄OH
Repita la operación

Precipitado:
Sn(OH)₂

Solución:
AsO₂⁻, Zn(NH₃)₄²⁺

Disuelva en HCl 12 M
Añada limaduras de Fe,
polvo de Bi o virutas de Mg
Elimine el exceso de metal
y agregue HgCl₂ 0,1 M

½ de la solución
A

½ de la solución
B

Un precipitado blanco
que se oscurece indica
Sn²⁺

Añada 2 gotas de
NaOH 6M y unas
virutas de Al
Tape con algodón y
caliente
Destape y acerque
un papel de filtro
humedecido con
AgNO₃

Acidifique con Hcl 6M
Alcalinice con NaOH
6M
Agregue unas gotas de
exceso
Añada 3 gotas de Na₂S
0,1 M

Una mancha
negra de Ag⁰
Confirma As³⁺

Un precipitado
blanco de ZnS
indica la
presencia de Zn²⁺

Pruebas Sistemáticas de Eliminación de Aniones

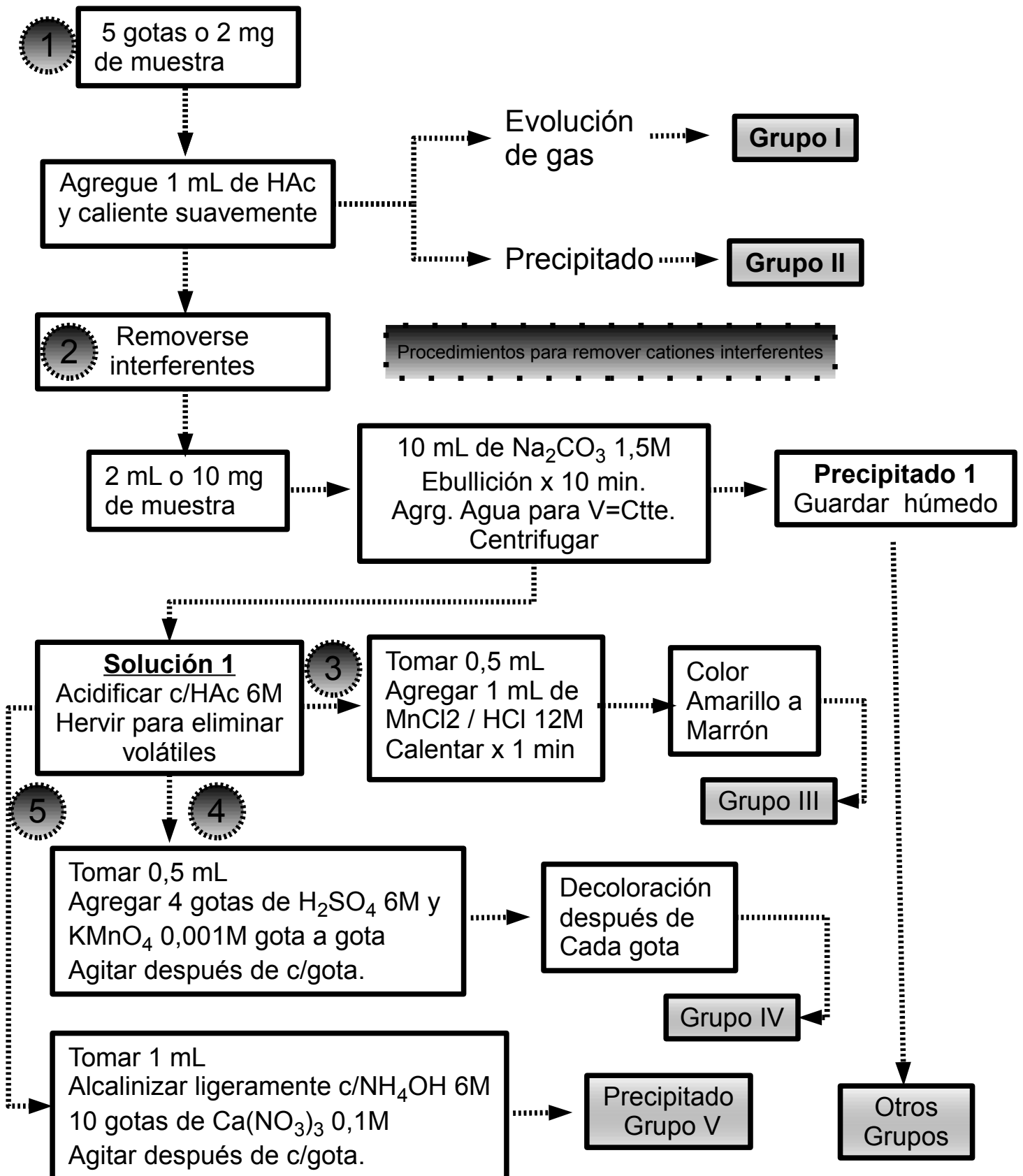
Grupo	Prueba	Aniones
I(A)	Al acidificar evolucionan un gas	CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-}
II(B)	Al acidificar forman precipitado.	WO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
III(C)	Oxidan MnCl_2 a MnCl_3 Marrón en HCl	NO_3^- , CrO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , MnO_4^- , ClO^-
IV(D)	Reducen y decoloran al MnO_4^- en H_2SO_4	$\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$, I^- , Br^- , NCS^- , S^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
V(E)	Precipitan como sales de Ca^{2+} en solución alcalina débil.	F^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}
VI(F)	Forman sales de Ca^{2+} solubles; pero las de Ba^{2+} insolubles en solución débil alcalina.	SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}
VII(G)	Iones cuyas sales de Cd^{2+} son insolubles en sol.ácida	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
VIII(H)	Iones en solución despues del tratamiento anterior y que precipitan con AgNO_3 en solución fuertemente ácida	NCS^- , I^- , Br^- , Cl^-
IX	Otros aniones muy solubles	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$

P. West and H. Vick: **Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations**. The MacMillan Company, 2d. ed. (1959), pg79

Marcha Sistemática de Aniones

Pruebas de Eliminación

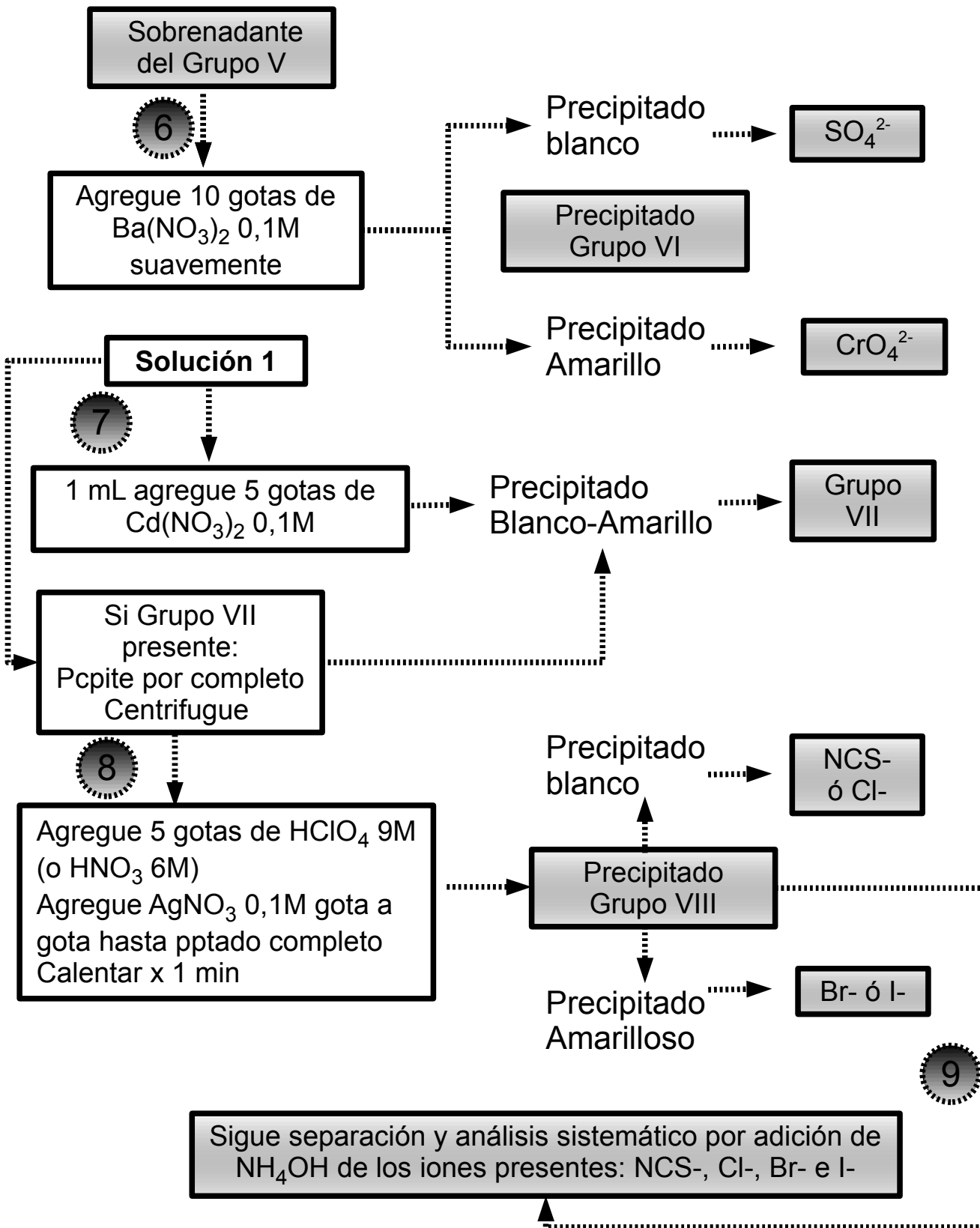
Esquema



Marcha Sistemática de Aniones

Pruebas de Eliminación

Esquema



Pruebas de Eliminación de Aniones Esquema

9

Disolución de pptados de Ag^+ por adición de NH_4OH 15 M (hasta lograr pH alcalino): En solución quedan los aniones del grupo VIII: NCS^- , Cl^- , Br^- e I^-

Formación de amino-complejo de Ag^+

Eliminación de Ag por adición de $(NH_4)_2S$ 3M [forma precipitado negro]
Centrifugar

Solución:
 NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- y S^{2-}

Precipitado
 Ag_2S
Descartar

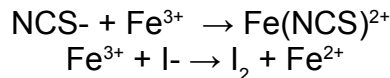
Eliminación de exceso de S^{2-} :
Adición de $HClO_4$ 9M (pH ácido) y ebullición ($H_2S \uparrow$)
(HNO_3 puede usarse pero puede oxidar al I^- o al NCS^-)

Agregar $KMnO_4$ 0,1 M y H_2SO_4 6M
El $KMnO_4$ debe agregarse hasta decolorar la solución

$Br^- \rightarrow Br_2$

Agregar $Fe(NO_3)_3$

Agregar KNO_2 para descomponer al $Fe(NCS)^{2+}$



Complejo Rojo-sangre

Precipitado de FeS si no se elimina S^{2-}

Identificación y Eliminación por Extracción con CCl_4

El Cl^- es pptado con $AgNO_3$ luego de eliminación del exceso de $KMnO_4$ con $NaNO_2$, en solución ácida.

Marcha Sistemática de Aniones

Pruebas de Identificación

Prueba para carbonatos:
5 gotas solución problema
O 2 mg del sólido problema

1 mL de éter de petróleo
10 gotas de NH_4OH 6M
1 mL de HAc. 6M
Agite

Precipitado
Blanco
 $\text{CO}_3^{=}$

Permita separar las capas.
Tome la fase acuosa y
agréguela a una solución de
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ saturada

Prueba para Nitratos:
10 gotas solución problema
O del extracto en HCl

Si CrO_4^{2-} existe

Agregue BaCl_2
Hasta

precipitación completa
De BaCrO_4

Solución

Precipitado

Añada
 H_2SO_4 6M

Precipitado

Solución

Descarte

10 gotas de FeSO_4 Sat.
Incline el tubo de ensayo y
Agregue lentamente
1 mL de H_2SO_4 18M

Un **anillo marron**
Se forma entre el
 H_2SO_4 concentrado
(más pesado) y la
solución acuosa que
Contiene al NO_3^-

Marcha Sistemática de Aniones

Pruebas de Identificación

Prueba para sulfuros:
5 gotas solución problema
O 2 mg del sólido problema

1 mL de HAc. 6M
Hierva la mezcla
Agite

Una mancha
negra indica PbS

Sostenga una tira de papel
Humedecido con
 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$
sobre la boca del tubo

Prueba para Acetatos:

5 gotas solución problema
O del extracto en agua

10 gotas de Alcohol etílico.
Incline el tubo de ensayo y
Agregue lentamente
2 gotas de H_2SO_4 18M
Caliente suavemente

Un olor a frutas
En el vapor emanado
(Acetato de etilo)
indica

Presencia de acetato

Precipitado 1

Obtenido antes de separar al
grupo III

Agregue 10 gotas de
 HNO_3 6M

Caliente suavemente
para disolver PO_4^{3-}

Solución

Precipitado

Añada

5 gotas de
 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Solución

Precipitado
Amarillo
Indica PO_4^{3-}

Descarte