

X QUIMICA ANALITICA

POR EL DOCTOR

X ERNESTO ALBAN MESTANZA

De incalculable importancia especulativa y práctica la Química Analítica, encontréme cuando me hice cargo de esta asignatura en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central, con que no existía texto adecuado que pudiese servir de guía a mis discípulos en el estudio de la ardua ciencia; y dime, entonces, a fin de suplir la falta, a escribir las lecciones que comienzo hoy a publicar, después de formal consulta de las obras que *in extenso* tratan de la materia:

W. Ostwald.—Grundlinien der anorgan. Chem.

„ „ Die wissenschaftl. Grundlagen d. analyt. Chemie.

L. Medicus.—Qualitative Analyse.

W. Miller u. H. Kiliani.—Lehrbuch der analytischen Chemie.

F. P. Treadwell.—Lehrbuch der analytischen Chemie.

Heinrich Biltz.—Experimentelle Einführung in die Unorganischen Chemie.

C. R. Fresenius.—Qualitative chem. Analyse.

J. Baltá de Cela.—Análisis Químico-Industriales.

Molinari.—Química inorgánica, y otras más.

Ojalá mi trabajo corresponda a mis buenas intenciones, y sea para mis discípulos de alguna utilidad.

GENERALIDADES

El *análisis químico* comprende todas las operaciones que se emplean para separar de un cuerpo compuesto, o de mezclas diversamente complejas, los elementos o grupos de elementos de que se componen.

El análisis químico se divide en

Cualitativo y
Cuantitativo.

El primero nos enseña la naturaleza de los elementos de que se compone un cuerpo y la descomposición en sus componentes; el segundo, las proporciones en que los elementos se encuentran combinados o mezclados en él.

En el análisis cualitativo tienen importancia sólo aquellas reacciones que producen fenómenos visibles; tales como:

la formación de sustancias insolubles,
cambios de coloración,
desprendimiento de gases;

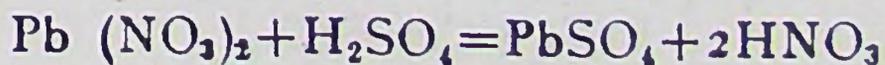
fenómenos que, así, nos ponen de manifiesto la presencia de los cuerpos sobre los que obran químicamente.

Cuando se mezclan dos cuerpos, y éstos reaccionan químicamente, formando en el seno del líquido un sólido indisoluble en él, llamamos, entonces, a este fenómeno *precipitación*, y *precipitado* al sólido.

Combinando una solución de cloruro de bario con ácido sulfúrico, se obtiene un precipitado blanco, pulverulento, insoluble en agua y en ácidos:



Y si se combina una solución de nitrato de plomo con ácido sulfúrico, se obtiene también un precipitado, como el anterior, blanco, pulverulento, insoluble en agua y en ácidos



El ácido sulfúrico es, por consiguiente, un reactivo tanto para las sales de bario como para las de plomo; así es que, para cerciorarnos de si el precipitado obtenido es un sulfato de bario o de plomo, lo debemos someter a un nuevo examen: se mezcla este precipitado con

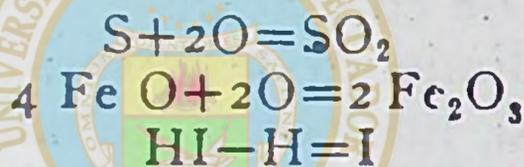
soda y carbón, y se lo calienta a la llama del soplete: el sulfato de plomo se reduce a plomo metálico, y el sulfato de bario se convierte en carbonato de bario.

De lo precedente se deduce, que no podemos tener por bien analizado un cuerpo con sólo haber obtenido una reacción que nos revele la existencia de dicho cuerpo, sino que debemos cerciorarnos de que es el mismo el cuerpo que se busca, para lo cual es necesario someter dicho cuerpo a una nueva prueba.

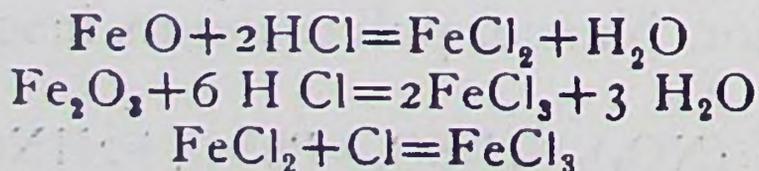
OXIDACION Y REDUCCION

La *oxidación y reducción* son operaciones muy empleadas en la química analítica; por lo cual es conveniente tratar de estas operaciones de una manera especial.

La *oxidación* consiste en la adición o aumento de oxígeno a un cuerpo cualquiera, o en la disminución de hidrógeno en dicho cuerpo.



Ahora para oxidar un cuerpo, no es necesario emplear, indispensablemente, oxígeno, porque, si se disuelve un óxido ferroso o férrico en ácido clorhídrico, se obtiene, respectivamente, un cloruro ferroso o férrico; así que si se quiere obtener un cloruro férrico, es mejor tratarlo el ferroso directamente con cloro, operación, que, como dejamos dicho, también, una oxidación, a pesar de no haberse empleado para esto oxígeno. Es por esto por lo que se puede denominar *oxidación* a las reacciones que aumentan la *valencia* de algún elemento



Los medios que en la práctica más a menudo se emplean para la oxidación, son los siguientes:

- 1º Oxígeno.
- 2º Halógenos.
- 3º Acido nítrico.

- 4º Agua oxigenada.
- 5º Permanganato de potasio.
- 6º Bicromato de potasio.

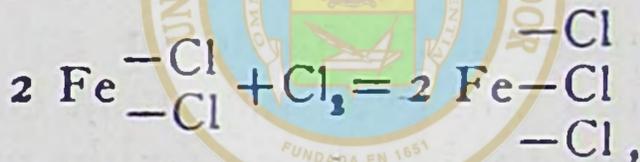
1º Por medio del oxígeno puro o del oxígeno del aire se oxidan, a la temperatura ordinaria, los álcalis y tierra alcalinos.

El S, P, Mg, Al, Fe, Zn, se combinan con el oxígeno a la temperatura elevada con desprendimiento de calor y luz.

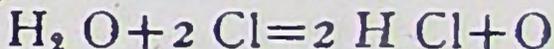
En la humedad, y al contacto del oxígeno del aire, se oxidan el hidrato ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y manganeso $\text{Mn}(\text{OH})_2$, formándose hidrato férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y mangánico $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

El ozono es un oxidante más enérgico que el oxígeno; oxida a la plata húmeda y al mercurio a la temperatura ordinaria; convierte el ácido arsenioso en ácido arsénico, el sulfuroso en sulfúrico, el fósforo en ácido fosfórico, etc.

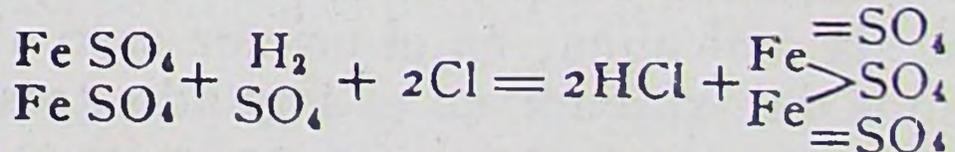
2º La oxidación por medio de los halógenos se verifica o por la adición directa de estos



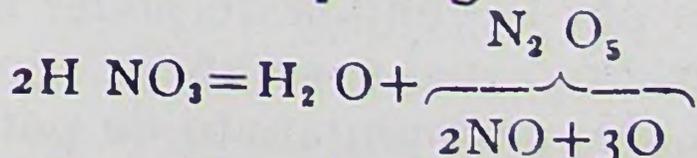
o por la descomposición que en su presencia sufre el agua, uniéndose el H a ellos, resultando de aquí ácido clorhídrico y oxígeno en libertad



Por esto, la oxidación del sulfato ferroso a férrico por medio del cloro, se efectúa de la manera siguiente:



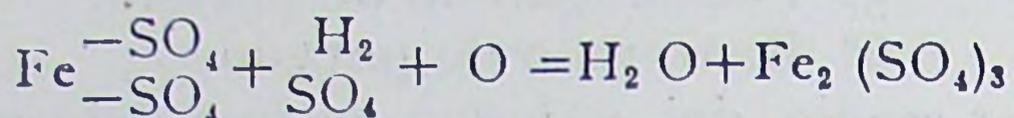
3º La oxidación con el ácido nítrico es debida a la poca estabilidad de su anhídrido que se descompone, fácilmente, en óxido nítrico y oxígeno:



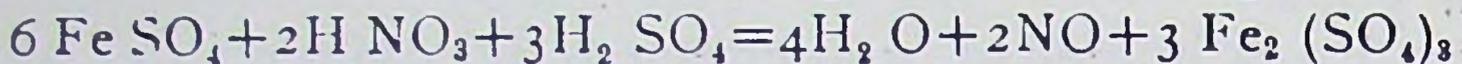
Si se trata de oxidar el sulfato ferroso en férrico por medio de este ácido, hay que añadir a $\text{Fe} \text{SO}_4$ un SO_4 .



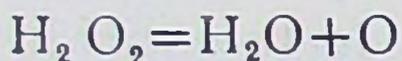
Este radical SO_4 se obtiene oxidando el ácido sulfúrico:



Mas, como aquí se trata de manifestar la manera cómo se efectúa la oxidación del sulfato ferroso por medio de ácido nítrico, cuyas moléculas como queda arriba indicado desprenden tres átomos de oxígeno, la verdadera ecuación de esta reacción química es la siguiente:



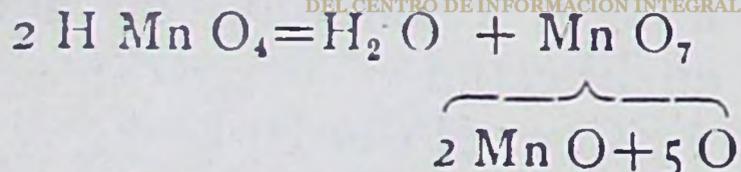
4º La oxidación con el bióxido de hidrógeno, o agua oxigenada, se funda en la inestabilidad de este cuerpo que se descompone fácilmente en oxígeno y agua. Este oxígeno, por encontrarse en estado naciente es un oxidante casi tan fuerte como el ozono



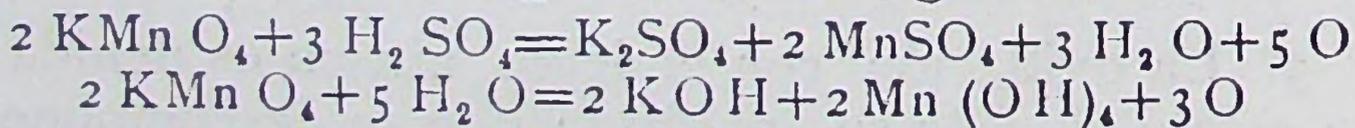
La oxidación de una sal ferrosa por medio de este reactivo se efectúa de la manera siguiente:



5º El ácido permangánico es un oxidante muy energético, y se lo emplea en forma de su sal potásica: K Mn O_4 . La oxidación con esta sustancia consiste en la descomposición de su anhídrido en óxido manganeso y oxígeno:

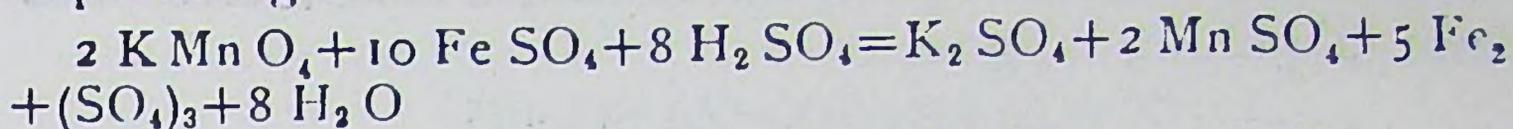


La cantidad de átomos de oxígeno que desprende esta sustancia, depende de que la solución en que se encuentra sea ácida o alcalina: en el primer caso, desprende cinco átomos de oxígeno; en el segundo; tres:



La oxidación mediante el permanganato, es rápida; y resulta cómoda por la ventaja de poder observar el color propio del reactivo; así si se añade gota a gota una solución violada de permanganato de potasio a otra incolora de sulfato ferroso, acidulada esta última con ácido sulfúrico; las gotas pierden su color, porque se forman sulfato de maganeso y de potasio, incoloros, y se des-

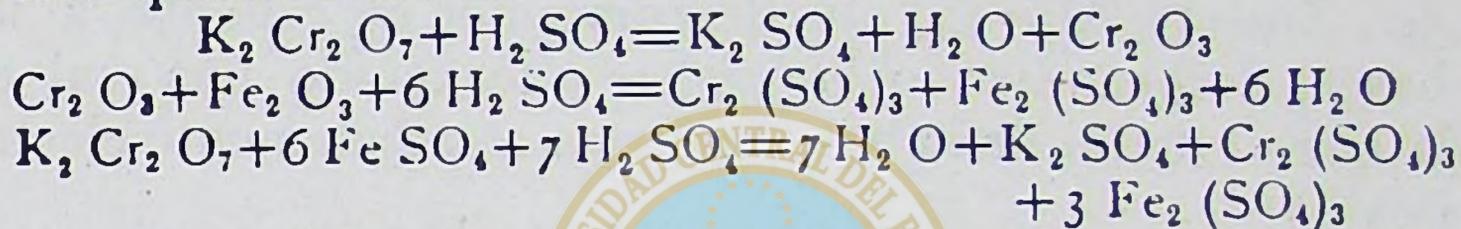
prende oxígeno que oxida la sal ferrosa y la transforma en sal férrica. Tan pronto como termina la oxidación, el permanganato conserva su color violado:



6º La oxidación por medio del ácido crómico consiste en la descomposición de su anhídrido, de color rojo oscuro, en oxígeno y óxido de cromo, de color verdoso

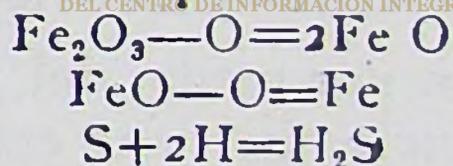


Para oxidar una sal ferrosa por medio de este ácido, hay que emplear el bicromato de potasio, añadiéndole un ácido mineral que ponga en libertad el ácido crómico y al mismo tiempo disuelva los óxidos de cromo y hierro que se forman:



REDUCCION

La *reducción* es la operación contraria a la oxidación, y consiste en la disminución o eliminación de oxígeno contenido en un cuerpo cualquiera, o en la adición de hidrógeno a dicho cuerpo:



También se llama *reducción*, a las reacciones que disminuyen la valencia de un elemento:



Los medios de reducción más importantes que se emplean en la química analítica, son los siguientes:

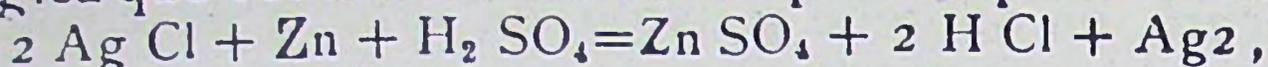
- 1º Hidrógeno nascente;
- 2º Acido sulfuroso;
- 3º Acido sulfhídrico;
- 4º Cloruro estannoso;
- 5º Yoduro de hidrógeno.

1º La reducción por medio del hidrógeno nascente, esto es, formado por átomos de hidrógeno libre, se puede efectuar en solución ácida o alcalina.

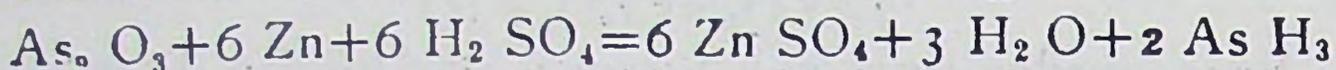
En el primer caso se emplean todos aquellos cuerpos metálicos que reaccionan en frío sobre los ácidos, desprendiendo *hidrógeno*, tales como el zinc, hierro, cadmio, aluminio, magnesio:



Este hidrógeno goza de una propiedad reductora tan enérgica que reduce el cloruro de plata a plata metálica:



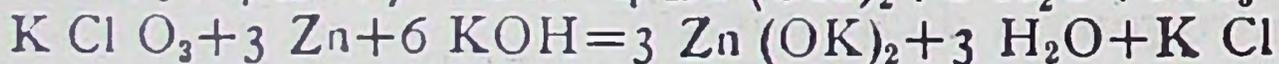
y transforma el ácido arsenioso en hidrógeno arseniado:



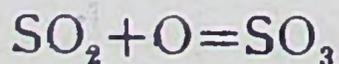
En el segundo caso—cuando la solución es alcalina—la reducción con el hidrógeno naciente se funda en la propiedad que poseen algunos metales, como el Zinc y el aluminio, o ciertas aleaciones, (aleación de Devard: $\text{Cu} = 50$, $\text{Zn} = 5$, $\text{Al} = 45$) de descomponer en caliente a las bases, desprendiendo *hidrógeno* y formando una sal en la que el metal de la base funciona como elemento electro positivo:



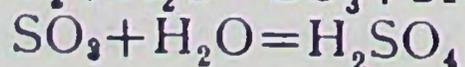
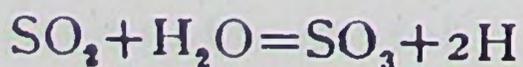
Por medio de la aleación de Devard, arriba indicada, se puede reducir fácilmente a los nitratos y cloratos:



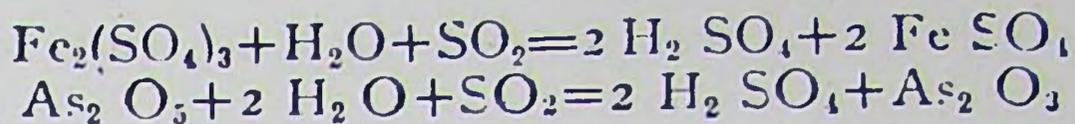
2º La reducción por medio del anhídrido sulfuroso consiste en la tendencia que tiene este cuerpo de apoderarse de un átomo de oxígeno, para convertirse en anhídrido sulfúrico:



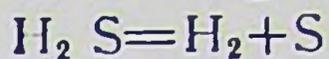
Este átomo de oxígeno lo toma del agua, y deja al *hidrógeno* disponible. El anhídrido sulfúrico que de esta reacción se forma, es muy ávido de agua, y, por consiguiente, reacciona a su vez con ella, formando ácido sulfúrico:



La propiedad reductora del anhídrido sulfuroso se utiliza para convertir las sales férricas en ferrosas, el ácido arsénico en arsenioso:

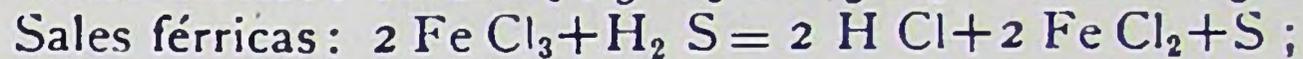
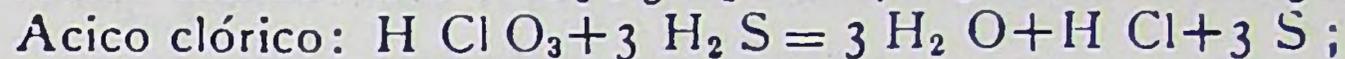
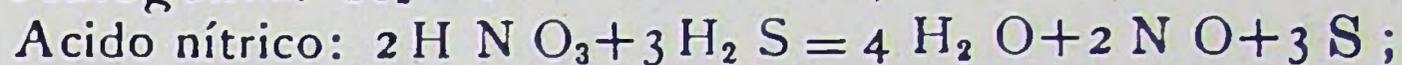
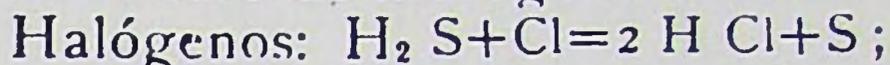


3º La reducción por medio del sulfuro de hidrógeno consiste en la propiedad que tiene este cuerpo de descomponerse fácilmente en hidrógeno y azufre:

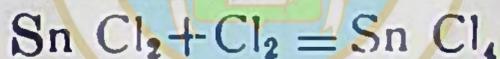


Este método de reducción es muy poco empleado en la química analítica, porque se desprende azufre y éste se deja filtrar con dificultad.

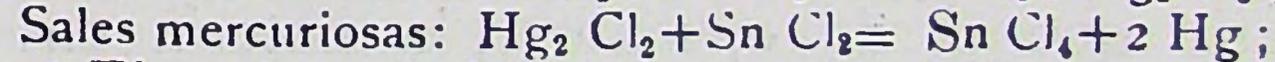
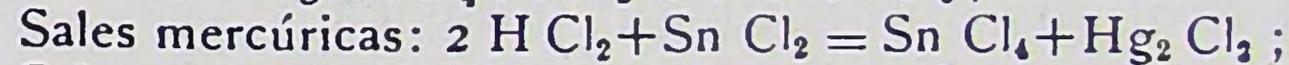
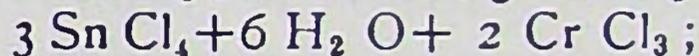
El sulfuro de hidrógeno reduce:



4º La reducción por medio del cloruro estannoso se efectúa, por lo general, en solución ácida, y consiste en la propiedad que tiene ese cuerpo de transformarse con facilidad en cloruro estánnico:



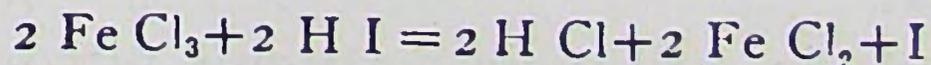
Por medio de este reactivo, se reducen:



5º El yoduro de hidrógeno es también un reductor muy enérgico, y se lo emplea principalmente en la química orgánica. La reducción por medio de este cuerpo consiste en la facilidad con que se descompone en yodo e hidrógeno:



Así, las sales férricas se dejan reducir, por medio de este cuerpo, en sales ferrosas:



De lo dicho se deduce, que no puede haber oxidación de un cuerpo sin reducción de otro, ni reducción de éste sin oxidación de aquel.

(Continuará)