

Por el Profesor de Química Analítica de la Universidad Central. _____

Sr. Dr. Dn. Ernesto Albán Mestanza. ==

Química Analítica ==



ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Química Analítica

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.

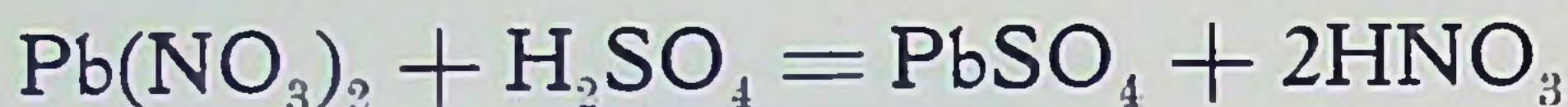
Cuando se mezclan dos cuerpos, y éstos reaccionan químicamente, formando en el seno del líquido un sólido in-

disoluble 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 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.



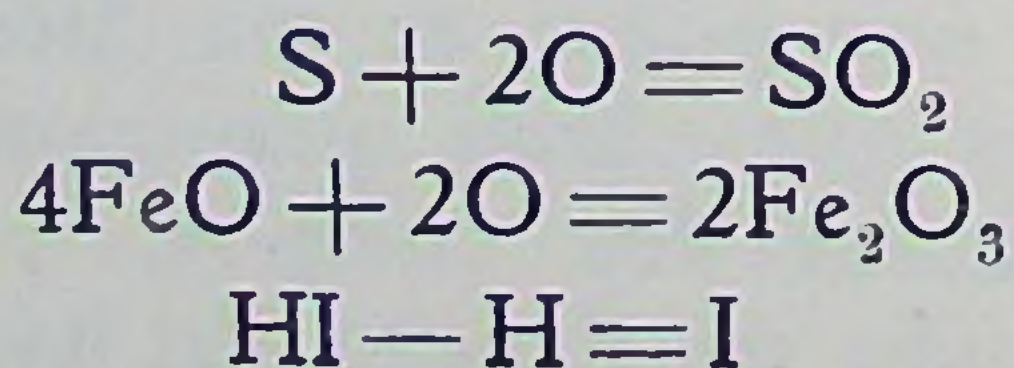
El ácido sulfúrico es, por consiguiente, un reactivo tanto para las sales de bario como para las de plomo; así es que, para cerciorarnos de si el precipitado obtenido es un sulfato de bario o de plomo, lo debemos someter a un nuevo examen: se mezcla este precipitado con soda y carbón, y se lo calienta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

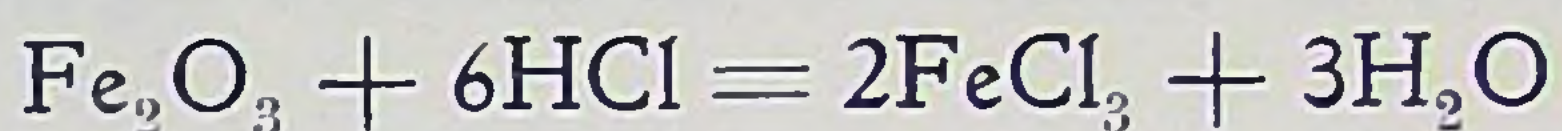
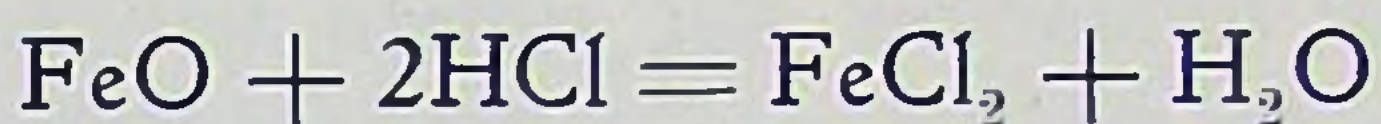
OXIDACION Y REDUCCION

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 es, 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. Ácido nítrico.
- 4º. Agua oxigenada.
- 5º. Permanganato de potasio.
- 6º. Bícromato de potasio.

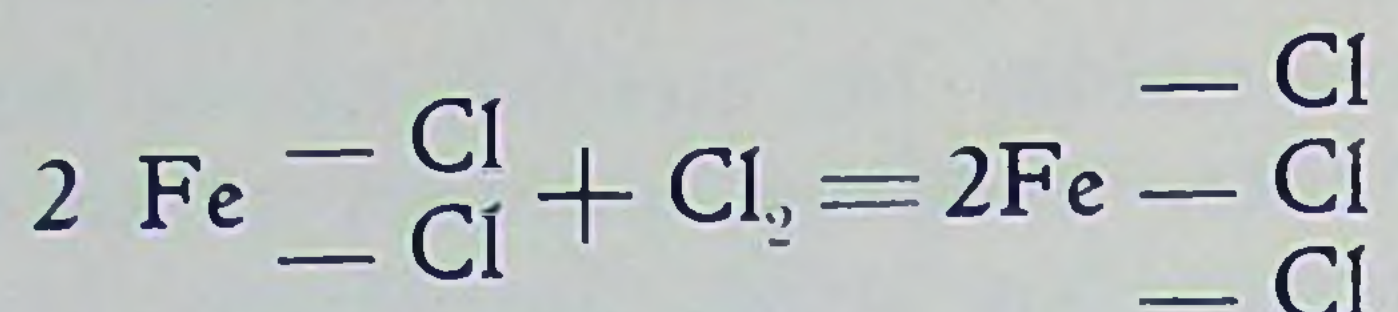
1º. Por medio del oxígeno puro o del oxígeno del aire se oxidan, a la temperatura ordinaria, los álcalis y terro alcalinos.

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

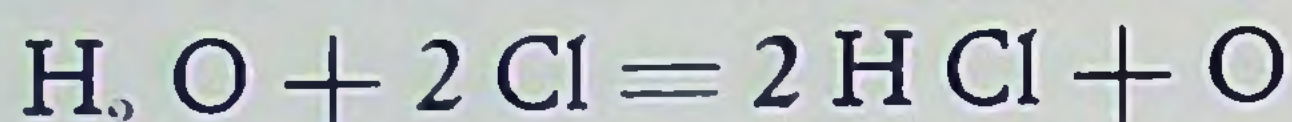
En la humedad, y al contacto del oxígeno del aire, se oxidan el hidrato ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y manganeso $\text{Mn}(\text{OH})_2$, formándose hidrato férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y mangánico $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

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 fósforico, etc.

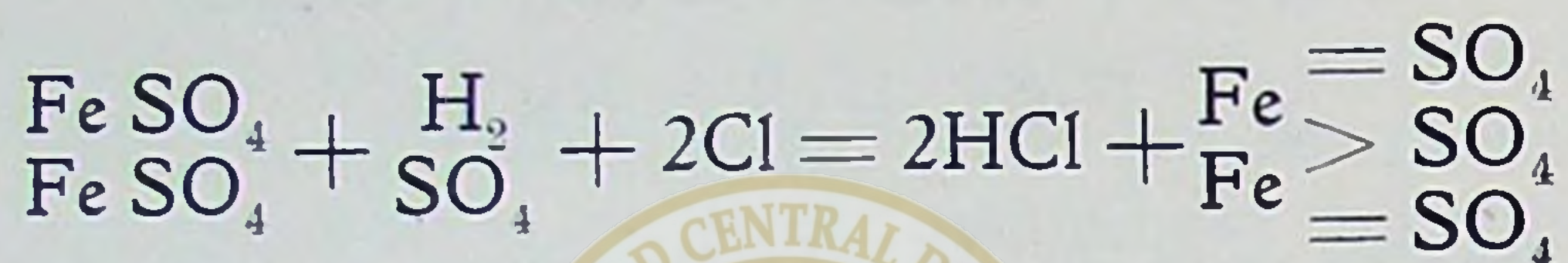
2º. La oxidación por medio de los alógenos se verifica o por la adición directa de estos:



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



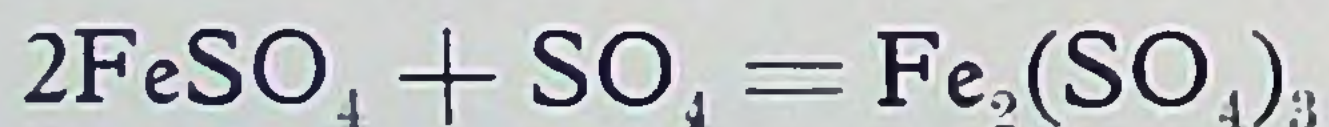
Por esto, la oxidación del sulfato ferroso a férrico por medio del cloro, se efectúa de la manera siguiente:



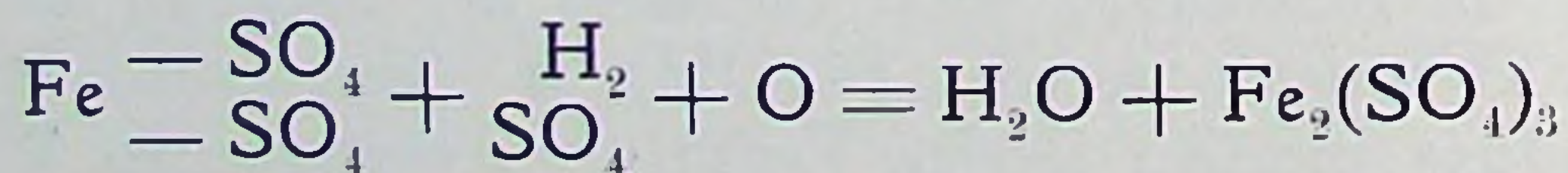
3°. La oxidación con el ácido nítrico es debida a la poca estabilidad de su anhídrido que se descompone, fácilmente, en óxido nítrico y oxígeno:



Si se trata de oxidar el sulfato ferroso en férrico por medio de este ácido, hay que añadir a Fe SO_4 un SO_4 .



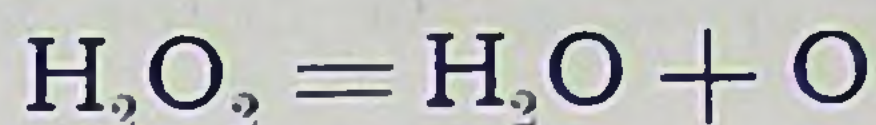
Este radical SO_4 se obtiene oxidando el ácido sulfúrico:



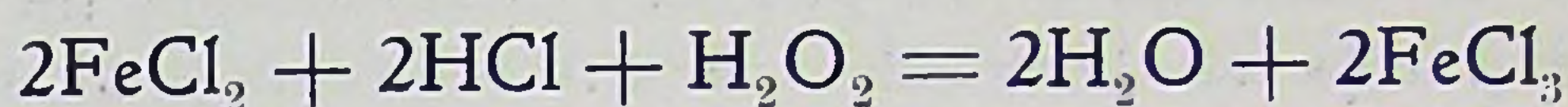
Mas, como aquí se trata de manifestar la manera como se efectúa la oxidación del sulfato ferroso por medio de ácido nítrico, cuyas moléculas como queda arriba indicado desprenden tres átomos de oxígeno, la verdadera ecuación de esta reacción química es la siguiente:



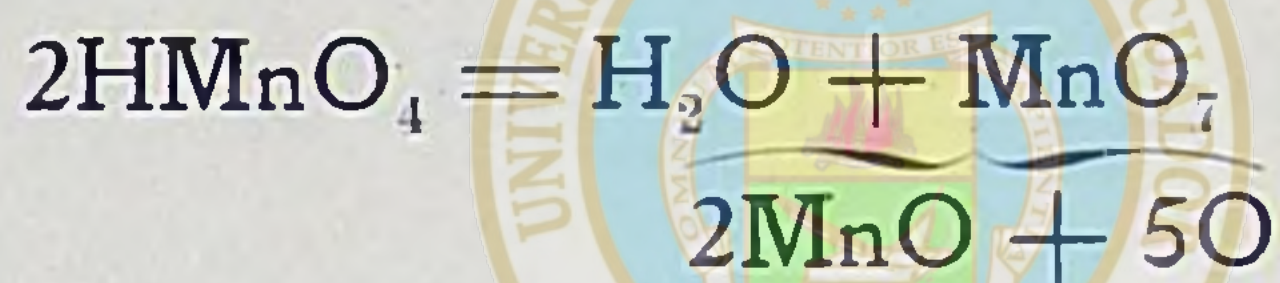
4°. La oxidación con el bióxido de hidrógeno, o agua oxigenada, se funda en la inestabilidad de este cuerpo que se descompone fácilmente en oxígeno y agua. Este oxígeno, por encontrarse en estado naciente es un oxidante casi tan fuerte como el ozono:



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



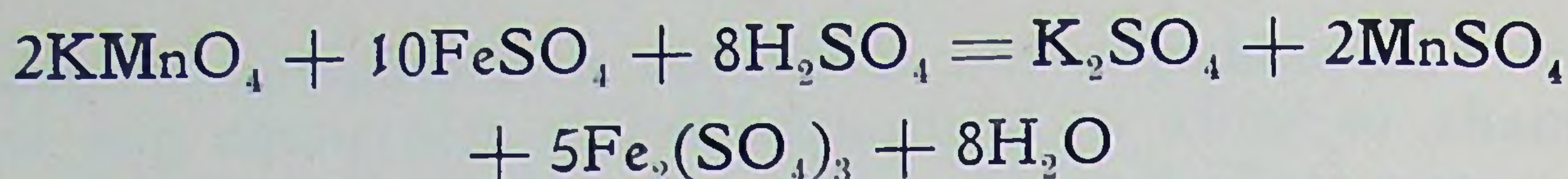
5°. El ácido permangánico es un oxidante muy energético y se lo emplea en forma de su sal potásica: K Mn O_4 . La oxidación con esta sustancia consiste en la descomposición de su anhídrido en óxido manganeso y oxígeno:



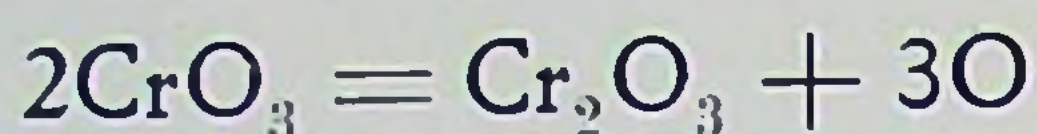
La cantidad de átomos de oxígeno que desprende esta sustancia, depende de que la solución en que se encuentra sea ácida o alcalina: en el primer caso, desprende cinco átomos de oxígeno; en el segundo, tres:



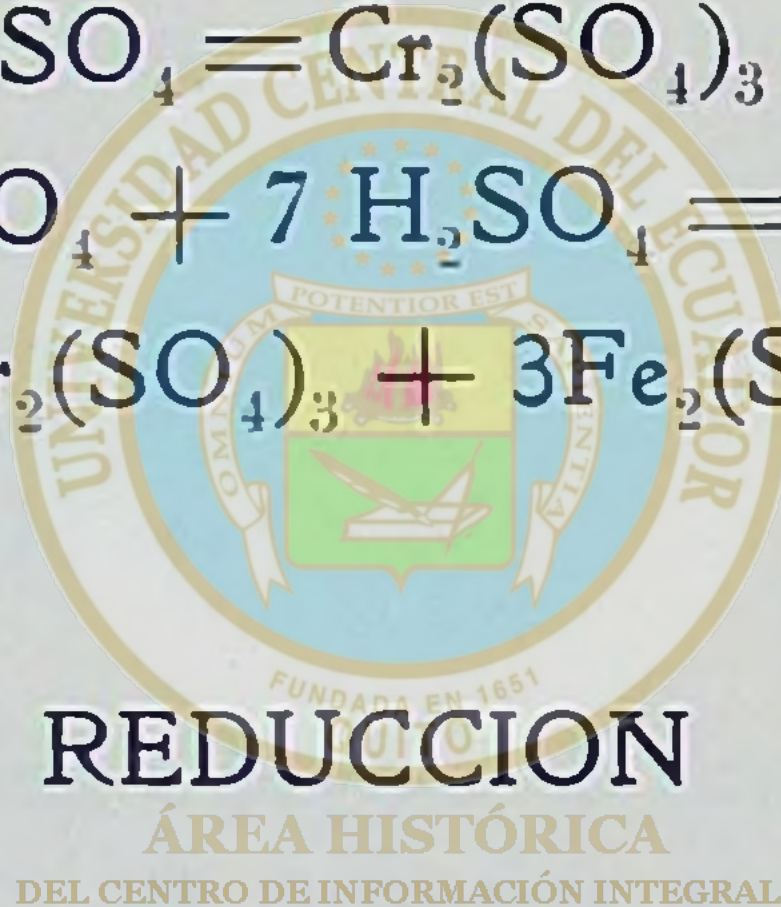
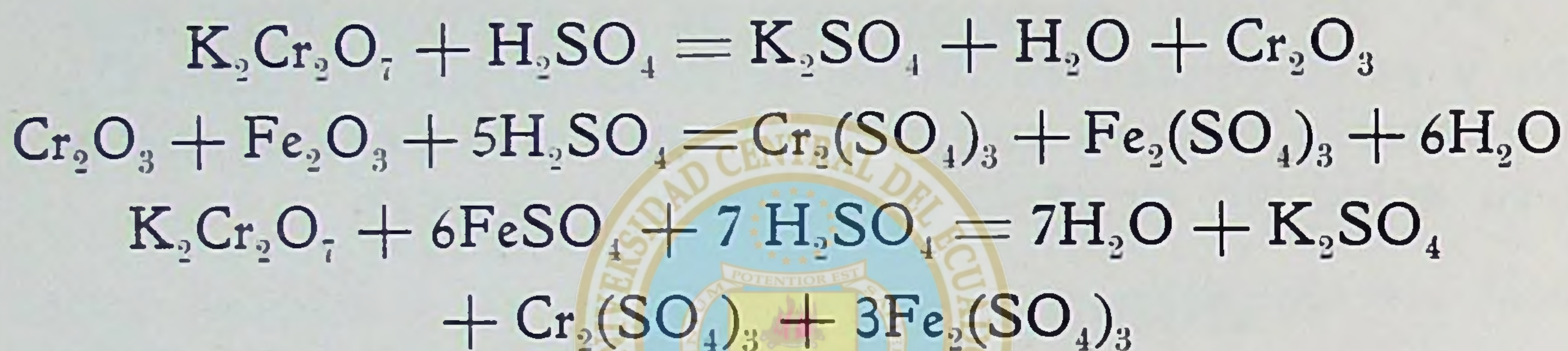
La oxidación mediante el permanganato, es rápida; y resulta cómoda por la ventaja de poder observar el color propio del reactivo; así si se añade gota a gota una solución violada de permanganato de potasio a otra incolora de sulfato ferroso, acidulada esta última con ácido sulfúrico; las gotas pierden su color, porque se forman sulfato de manganeso y de potasio, incoloros, y se desprende oxígeno que oxida la sal ferrosa y la transforma en sal férrica. Tan pronto como termina la oxidación, el permanganato conserva su color violado:



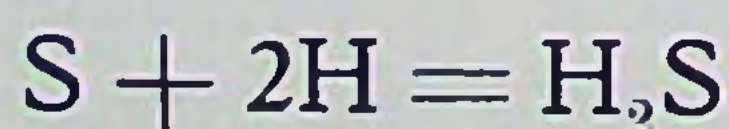
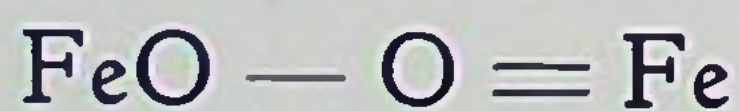
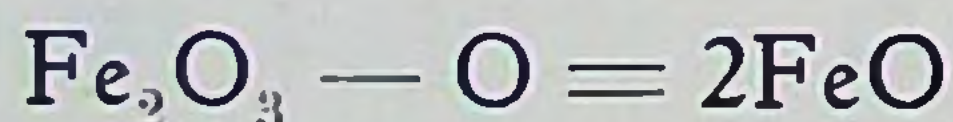
6°. La oxidación por medio del ácido crómico consiste en la descomposición de su anhídrido, de color rojo oscuro, en oxígeno y óxido de cromo, de color verdoso:



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:



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

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

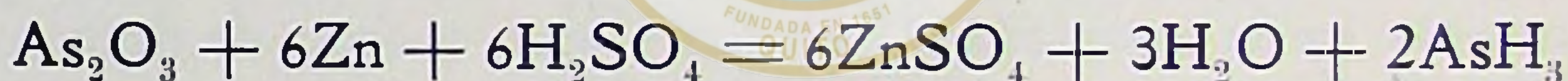
En el primer caso se emplean todos aquellos cuerpos metálicos que reaccionan en frío sobre los ácidos, desprendiendo *hidrógeno*, tales como el zinc, hierro, cadmio, aluminio, magnesio:



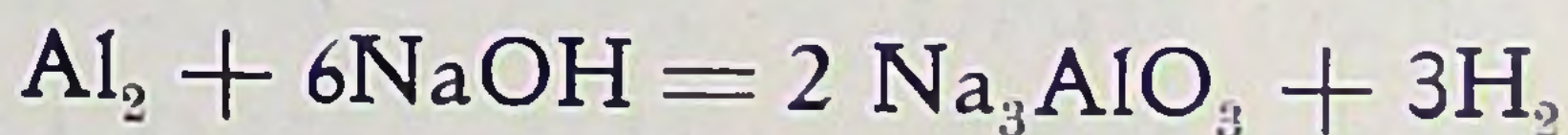
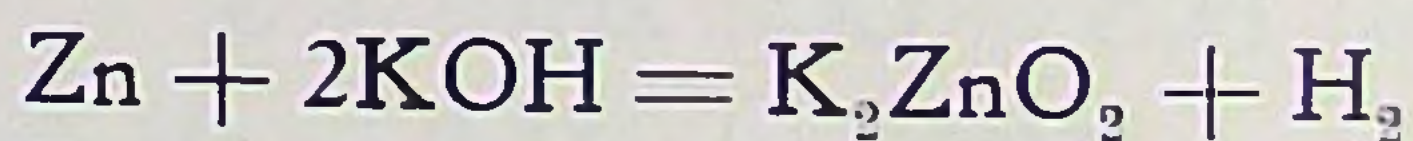
Este hidrogeno goza de una propiedad reductora tan enérgica que reduce el cloruro de plata a plata metálica:



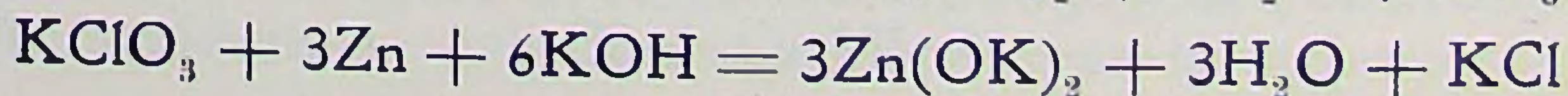
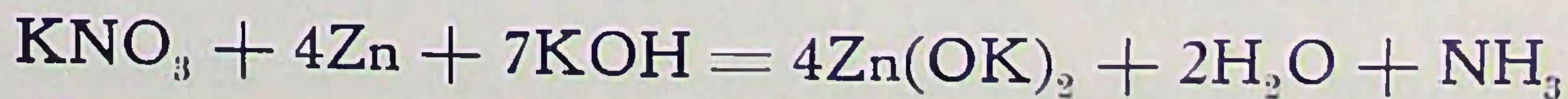
y transforma el ácido arsenioso en hidrógeno arseniado:



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: Cu=50, Zn=5, 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:



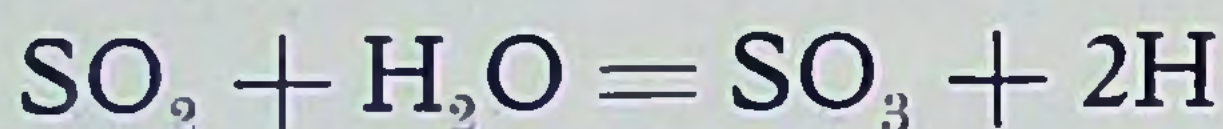
Por medio de la aleación de Devard, arriba indicada, se puede reducir fácilmente a los nitratos y cloratos:



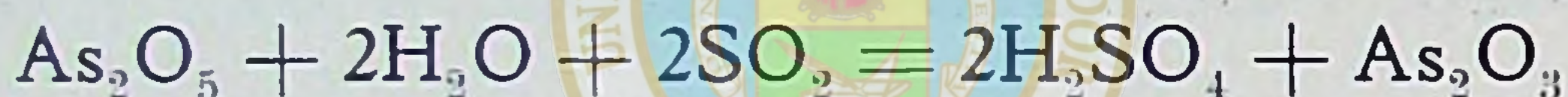
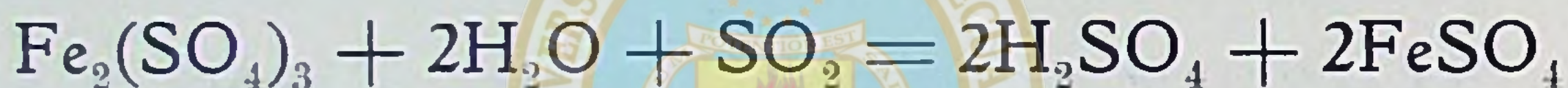
2º. La reducción por medio del anhídrido sulfuroso consiste en la tendencia que tiene este cuerpo de apoderarse de un átomo de oxígeno, para convertirse en anhídrido sulfúrico:



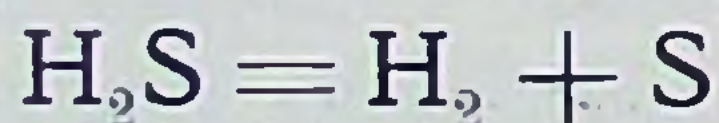
Este átomo de oxígeno lo toma del agua, y deja al *hidrógeno* disponible. El anhídrido sulfúrico que de esta reacción se forma, es muy ávido de agua, y, por consiguiente, reacciona a su vez con ella, formando ácido sulfúrico:



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

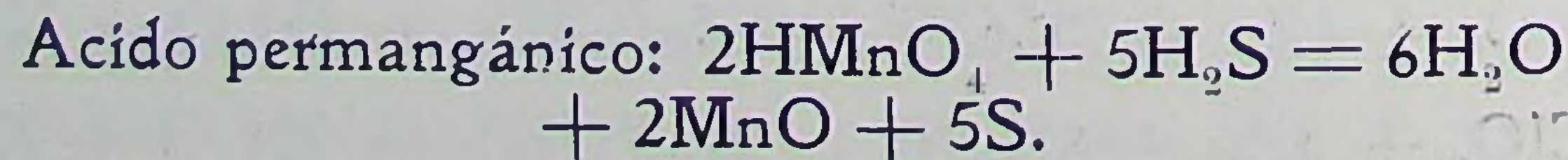
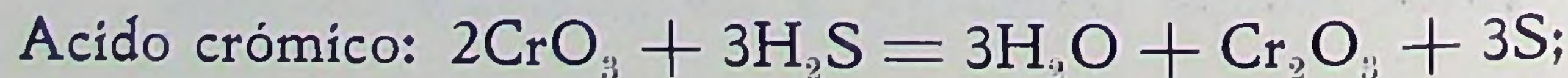
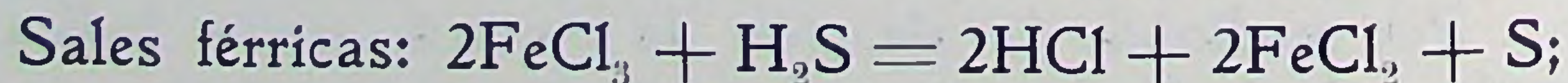
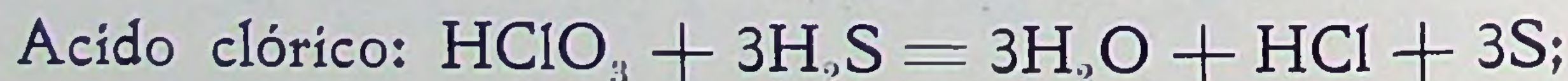


3º. La reducción por medio del sulfuro de hidrógeno consiste en la propiedad que tiene este cuerpo de descomponerse fácilmente en hidrógeno y azufre:

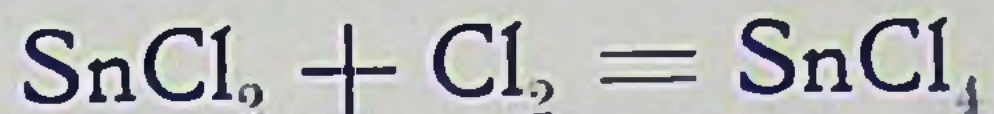


Este método de reducción es muy poco empleado en la química analítica, porque se desprende azufre y éste se deja filtrar con dificultad.

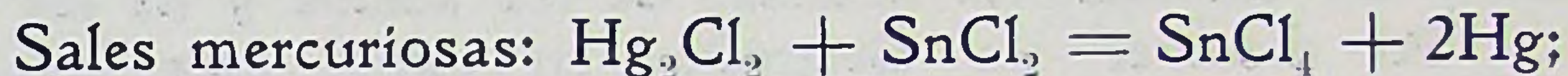
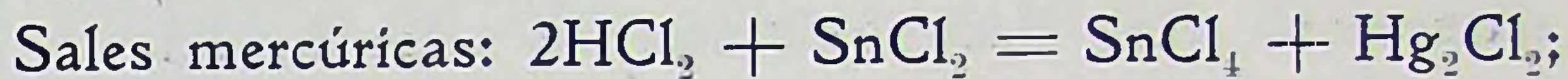
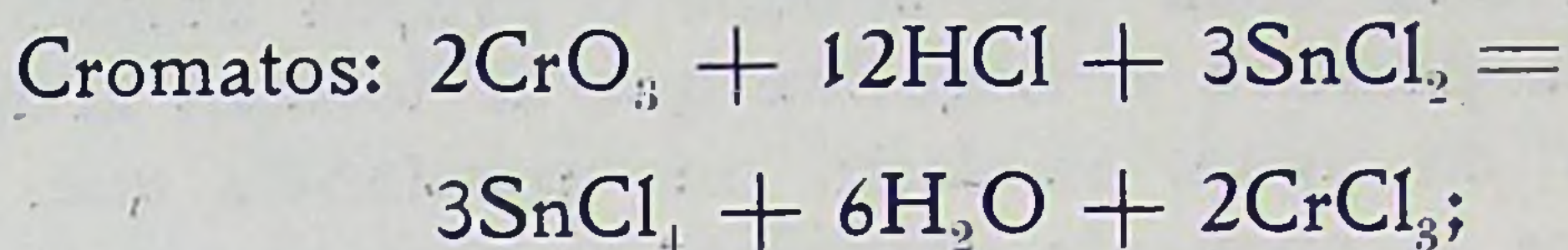
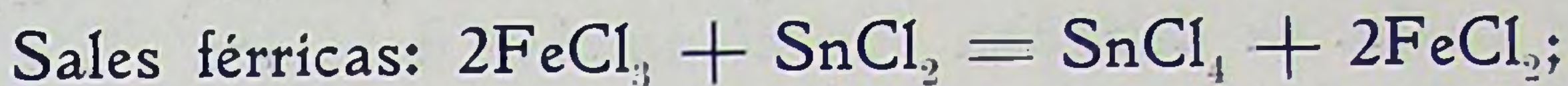
El sulfuro de hidrógeno reduce:



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:



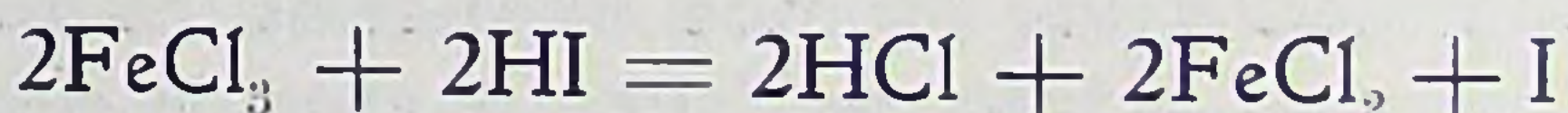
Por medio de este reactivo se reducen:



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.

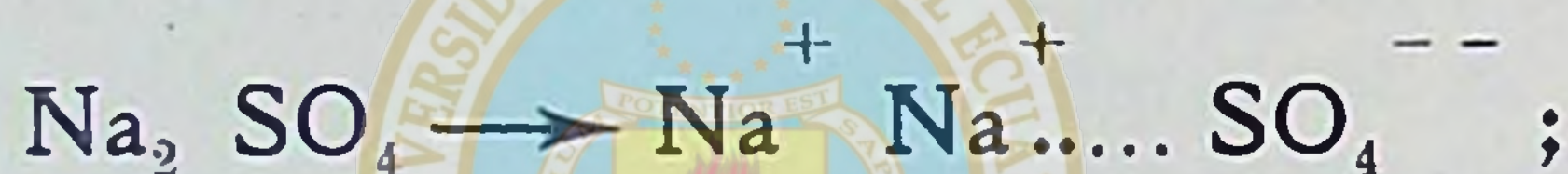
TEORIA DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

Las moléculas de los ácidos, bases y sales en estado completamente anhidro, esto es, exentas de agua, están compuestas conforme lo expresan sus respectivas fórmulas:

las del ácido clorhídrico por HCl
 » » » sulfúrico » H₂SO₄
 » » hidrato sódico » NaOH
 » » cloruro de sodio » NaCl.

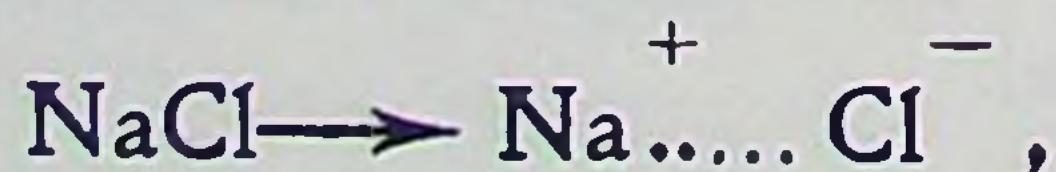
Al disolverlas en agua, se descomponen, en mayor o menor grado, en dos átomos o grupos atómicos, cada uno de los cuales posee una carga eléctrica positiva o negativa, los cuales se designan con el nombre de *iones*. Los *iones*, pues, no son otra cosa que átomos o grupos atómicos con carga eléctrica positiva o negativa que se forman al disolver un electrolito en agua, es decir, una sustancia que, al ser atravesada por la corriente eléctrica, se descompone en sus elementos. Así, electrolitos son las sales fundidas o disueltas y las disoluciones acuosas de los ácidos y de las bases.

Al disolver un electrólito en agua, éste suministra siempre igual cantidad de electricidad positiva y negativa:



esto es, el ion SO_4^{--} posee igual carga eléctrica que los dos iones de Na juntos, y es por esto por lo que las disoluciones de los electrólitos se manifiestan siempre electro-neutrales. Esta energía eléctrica tiene su origen, principalmente, en la cantidad de energía química contenida ya en las sales no disociadas.

Transformados los átomos ordinarios mediante su disolución en agua al estado de *iones* o átomos electrizados, adquieren éstos propiedades diversas; así, p. ej., al disolver en agua cloruro de sodio:



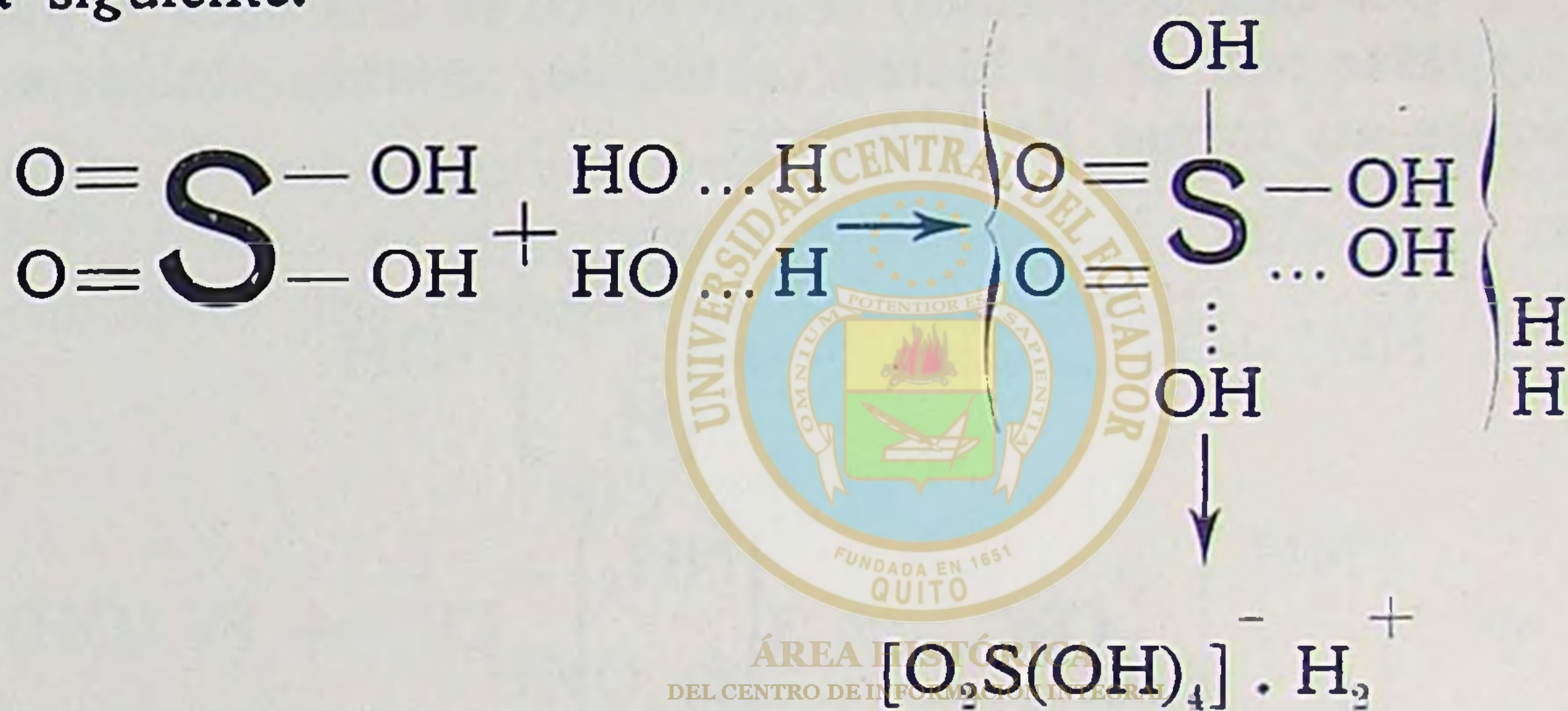
el ion Na^+ que se forma, no tiene las propiedades del cuerpo simple Na, porque, al tenerlas, debería reaccionar al momento con el agua, formando el hidróxido NaOH; mas esto no sucede, porque el sodio en estado de *ion* posee una carga eléctrica, es decir, una cantidad de energía distinta de la del

cuerpo simple sodio. Pero en cuanto el ion Na^+ pierde su carga eléctrica, esto es, su carácter específico, por contacto

de un electrodo negativo, se convierte en átomo ordinario, recobrando al momento sus propiedades. De esto se deduce, que los iones elementales y los cuerpos simples pueden considerarse estados alotrópicos, distinguiéndose sólo por su diferente cantidad de energía: el fósforo ordinario y el rojo, el oxígeno y el ozono, etc., son también el mismo elemento con cantidades diversas de energía.

Ácidos.—Estos cuerpos, cuando excentos de agua, no son ácidos: así, los ácidos clorhídrico, sulfúrico, etc., en estado anhidrico, no atacan a los metales ni enrojecen la tintura azul de tornasol, pues estas propiedades se manifiestan en presencia del agua o la humedad.

La hidratación del ácido sulfúrico se efectúa de la manera siguiente:



o, en otros términos, los *oxidrillones* del agua se unen al azufre, mediante el resto de afinidad o energía que todavía poseen, quedando independientes los dos *iones de hidrógeno*. Estos *iones de hidrógeno* son los que producen la acidez de las soluciones, y, por consiguiente, a ellos deben los ácidos su sabor especial, el enrojecimiento de la tintura azul de tornasol; son ellos los que atacan a los metales y se desprenden abundantemente al ponerlos en contacto. Privado este ácido— H_2SO_4 —de agua, deja nuevamente de dar todas las reacciones características ya enumeradas. Por todo esto, pueden definirse los ácidos: *cuerpos que, en soluciones acuosas y en estado de mayor o menor disociación, producen iones de hidrógeno*.

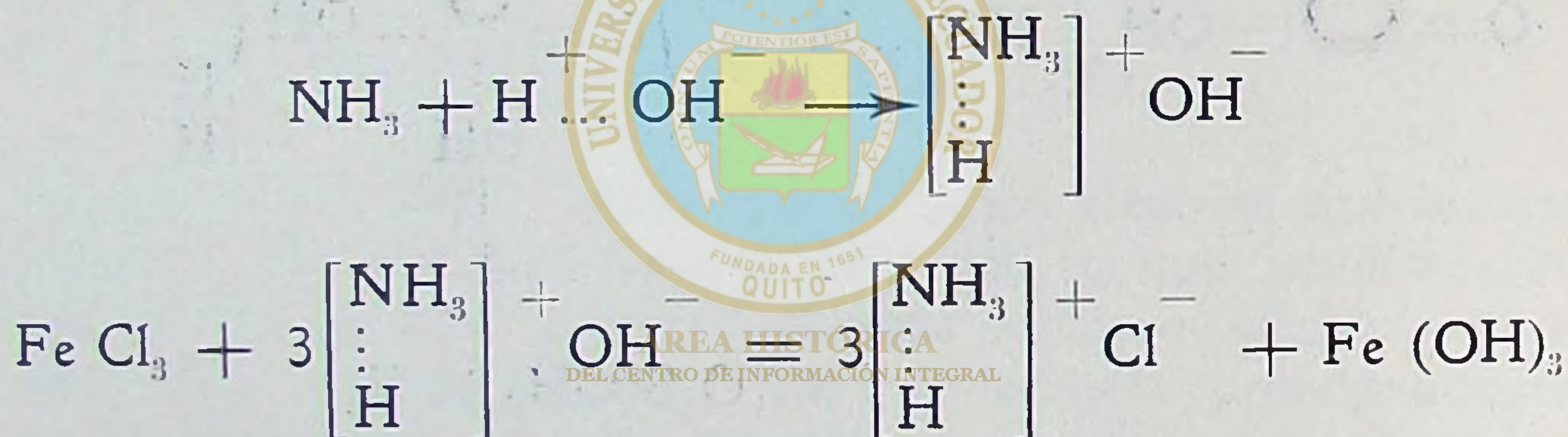
Bases.—Del mismo modo que los ácidos en estado anhidro pierden sus funciones ácidas, las bases—sosa cáustica,

potasa cáustica, etc.—en las mismas condiciones, tampoco poseen propiedades básicas. Por esto, una base excenta de agua no es base, y, para serlo, necesita la presencia de agua:



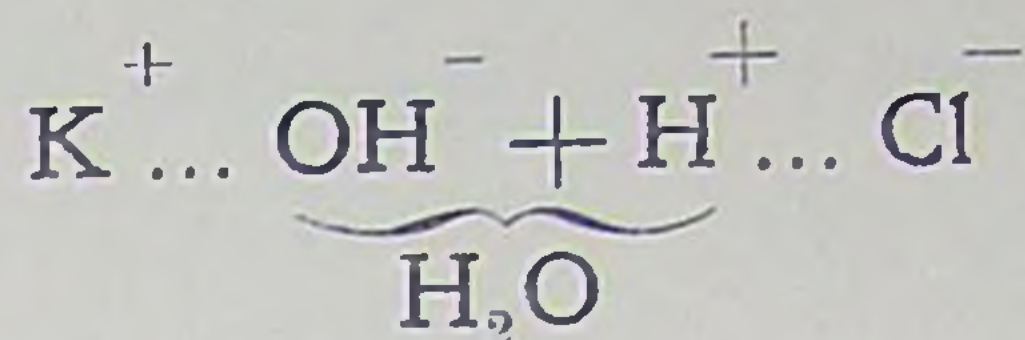
De este último ejemplo se deduce que, al disolver una base anhidra en agua, ésta, la base, encadena al *ídrogenión* del agua, dejando con independencia al *oxídrilión*. Por consiguiente, las bases están caracterizadas por el *oxídrilión* (OH^-), y sólo a éste se debe la basicidad de una solución.

El amoníaco tiene también la propiedad de encadenar *iones de hidrógeno* del agua, dejando con independencia sus *oxídriliones*. Y por esta propiedad, el amoníaco es una base y puede precipitarse con él al hierro, aluminio, cromo, etc. de sus disoluciones en forma de hidratos:



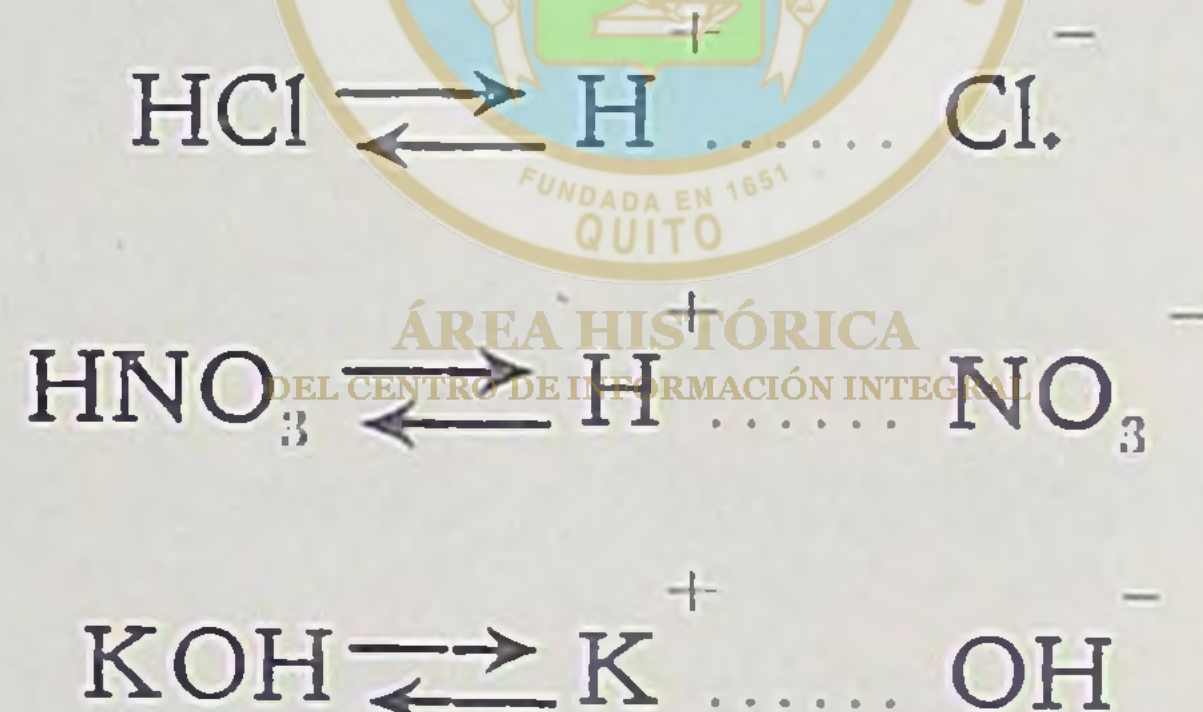
De lo expuesto se deduce, que las bases no son otra cosa que compuestos que en soluciones acuosas tienen la propiedad de producir *oxídriliones*.

Neutralización.—La solución acuosa de ácido clorhídrico contiene, como queda ya dicho, *iones* de H^+ y Cl^- , la de sosa cáustica, los *iones* Na^+ y HO^- ; y mezclando estas dos disoluciones en cantidades equimoleculares, reúnen los cuatro *iones*: $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Y como el agua tiene poca tendencia a disociarse en sus *iones* H^+ y OH^- , al encontrarse estos dos *iones* juntos, como en el ejemplo anterior, se combinan al momento, y forman agua indisoluble y sal disociada, de cuyo fenómeno resulta la neutralidad:

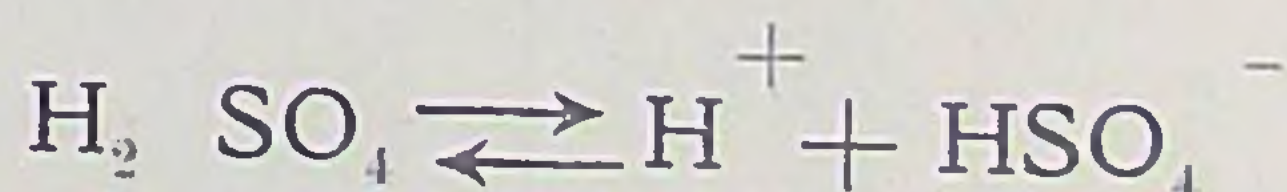


es decir, la mezcla será neutra cuando hayan desaparecido por saturación recíproca todos los iones ácidos H^+ y básicos OH^- .

Grado de disociación iónica.—Al disolver un electrólito, esto es, una sal, un ácido o una base en agua, sus moléculas no se disocian o ionizan completamente, sino que en la solución quedan moléculas disociadas y sin disociar; así, por ejemplo, una solución acuosa de HCl , HNO_3 , KOH , etc., no sólo contiene los iones H^+ y Cl^- ; H^+ y NO_3^- ; K^+ y OH^- , sino también moléculas sin disociar de HCl , HNO_3 , KOH , etc., produciéndose entre unas y otras un estado de equilibrio que depende de la temperatura y de la diluición:



Además, los ácidos polibásicos, como p. ej., H_2SO_4 , etc., al disolverlos en agua, no se descomponen directamente en iones H^+ y SO_4^{--} , sino que su disociación es gradual en la misma molécula; es decir, cuando su solución es concentrada, se descompone según la ecuación:



en los iones monovalentes H^+ y HSO_4^- ; al aumentar la diluición, el ion HSO_4^- se ioniza en H^+ y SO_4^{--} . De suerte que una solución fuertemente diluída de ácido sulfúrico

contiene, fuera de muy pocas moléculas sin disociar de H_2SO_4 , sólo los iones H^+ y SO_4^{--} .

El número de moléculas ionizadas no es el mismo para todos los electrólitos, pues él depende de la naturaleza del cuerpo, de la temperatura (probablemente por efecto de un aumento en la movilidad de los iones) y, siempre, del grado de dilución de dicho cuerpo; de manera que la *ionización* de una disolución será tanto más completa cuanto más diluída sea su solución.

El grado de esta disociación se puede determinar fácilmente mediante la conductibilidad eléctrica de los electrólitos; o sea, mediante la propiedad que tienen los *iones* de transportar la electricidad a los respectivos polos, transporte que es proporcional al número de iones libres que el electrólito contiene.

Para comparar el grado de ionización de los electrólitos, es preciso que se refieran los resultados a la misma concentración. El cuadro siguiente contiene el grado de disociación de los electrólitos más importantes, determinados en soluciones $\frac{1}{10}$ de normales:

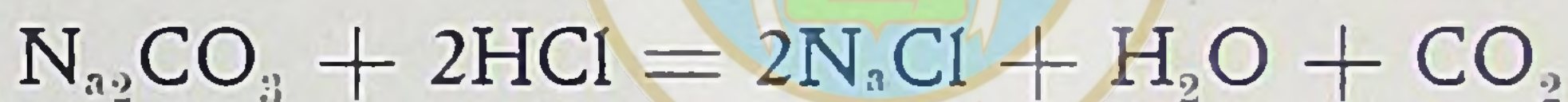
ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Acidos $\frac{1}{10}$ n	Grado de disociación	Bases $\frac{1}{10}$ n	Grado de disociación
HCl	cerca de 93 %	KOH	94 %
HNO ₃	» » 92 »	N _a OH	91 »
H ₂ SO ₄	» » 80 »	NH ₄ OH	2 »
H ₃ PO ₄	» » 44 »	Sales $\frac{1}{10}$ n	
HF	» » 13 »		
H ₂ CO ₃	» » 0,2 »	KCl N _a Cl NH ₄ Cl B _a Cl ₂ K ₂ SO ₄ CuSO ₄	93 » 92 » 85 » 70 » 70 » 40 »
H ₂ S	» » 0,07 »		
HCN	» » 0,04 »		
Ac. tartárico	» » 15 »		
» acético	» » 1,3 »		
» bórico	» » 0,01 »		

En el cuadro que precede podemos ver que el ácido clorhídrico está más disociado que el sulfúrico, y éste más que el acético, etc. Si tomáramos volúmenes iguales de estas soluciones $\frac{1}{10}n$ y las mezcláremos con el mismo peso de zinc, recogiendo y midiendo el hidrógeno que se desprende, observaremos que en tiempos iguales se ha formado más hidrógeno con el HCl, menos con el H_2SO_4 y menos todavía con el ácido acético: lo cual revela que el ácido clorhídrico ha sido más enérgico que el sulfúrico, y éste más que el acético, de lo que se deduce: *que la energía de un ácido es tanto mayor cuanto más disociadas se encuentren sus moléculas en los correspondientes iones.*

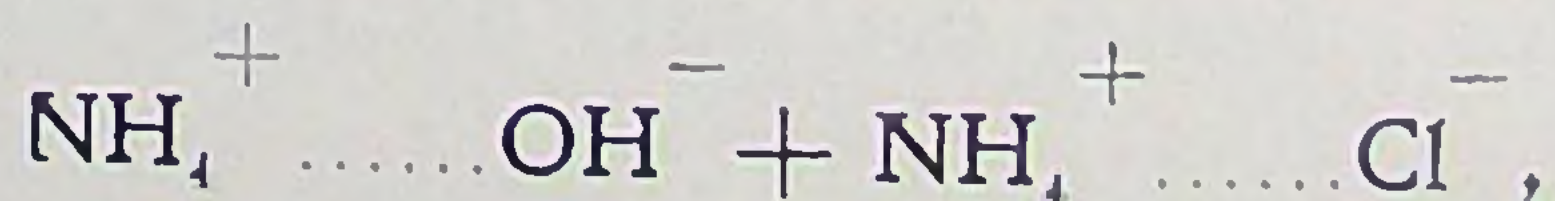
También la fuerza o energía de reacción de las bases es proporcional al número de moléculas disociadas en que se encuentran estas sustancias.

Si a un carbonato cualquiera añadiéremos un ácido, p. ej., el clorhídrico, se desprenderá ácido carbónico; y si a una sal amónica añadiéremos una base, p. ej., N_3OH , se desprenderá amoníaco:



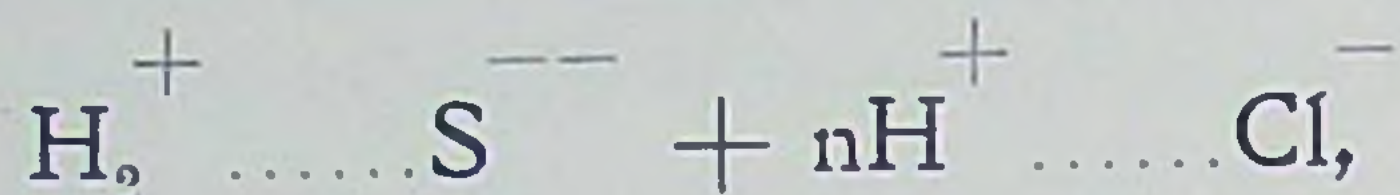
En el primer caso, habremos añadido un ácido fuertemente disociado, como es el clorhídrico, a otro que no lo está sino débilmente, como es el carbónico; y en el segundo caso, habremos añadido la base fuertemente disociada N_3OH al cloruro amónico de disociación menor; y en ambos observaremos que se desprende, respectivamente, el ácido o la base menos disociada. *De esto se deduce, en general, que los ácidos o bases más disociadas desalojan de sus combinaciones a las menos disociadas.*

El grado de las ionizaciones se puede disminuir fuertemente aumentando el número de uno de sus iones; así p. ej., si a una solución acuosa de amoníaco, se añade otra de cloruro de amonio



aumentará el número de los iones de amonio, disminuyendo el grado de ionización del hidrato de amonio; esto es, disminuirá el número de *oxídriliones*.

Lo propio sucede si a una solución de ácido sulfhídrico, se añade otra de ácido clorhídrico



que aumenta la concentración de los iones de hidrógeno y disminuye la concentración de los iones de azufre.

Es por esto por lo que el magnesio, en presencia de mucho cloruro de amonio, no es precipitado por el amoníaco, en forma de hidrato de magnesio, y que la precipitación del zinc con ácido sulfhídrico se impida añadiendo a la solución de la sal de zinc un ácido fuerte como p. ej., el clorhídrico.

Hidrólise.—El agua es un mal conductor de la electricidad, su disociación electrolítica

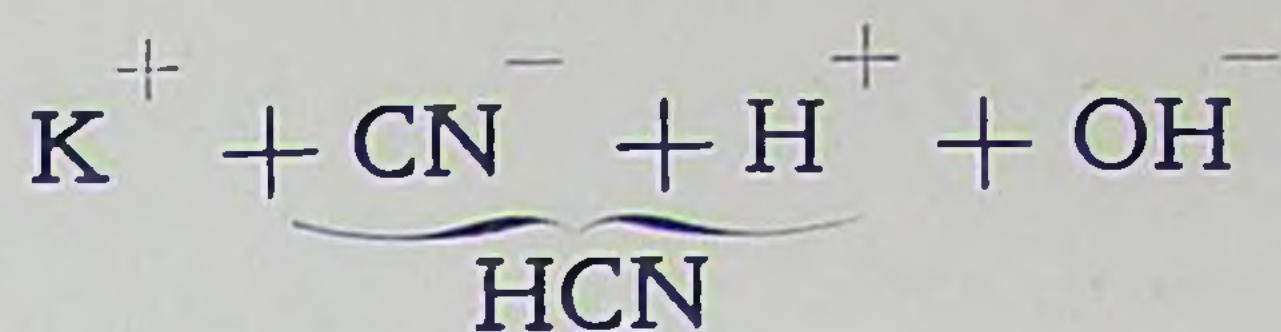


es tan minimal, que, según Kohlrausch y Heidweiler, a una temperatura de 20° C. asciende a $1,05 \cdot 10^{-7}$; esto es, que 10.000.000 de litros de agua, contiene sólo un gramo mole-

cular de agua disociada en H^{+} y OH^{-} . Ahora bien: cuando este cuerpo sirve de disolvente a sales formadas por ácidos débiles y bases enérgicas, o por ácidos enérgicos y bases débiles; los iones del agua reaccionan con los de las sales disueltas, combinándose parcialmente y comunicando a las disoluciones una reacción alcalina o ácida.

Este fenómeno de descomposición, conocido con el nombre de *disociación hidrolítica* o *hidrolisis*, es fácilmente explicable mediante la teoría de los iones, a saber: el cianuro de potasio (KCN) es la sal de la base enérgica KOH, con el ácido débil HCN, (véase la tabla de las disociaciones); y la solución acuosa de dicha sal, KCN, debe contener, primero,

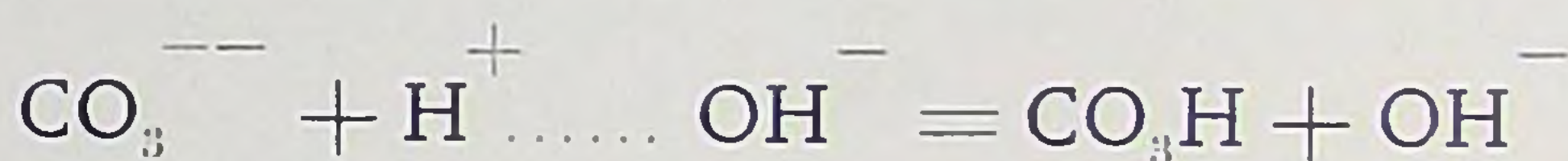
los iones K^{+} y CN^{-} , y, además, los iones H^{+} y OH^{-} , provenientes de las mínimas porciones del agua disociada:



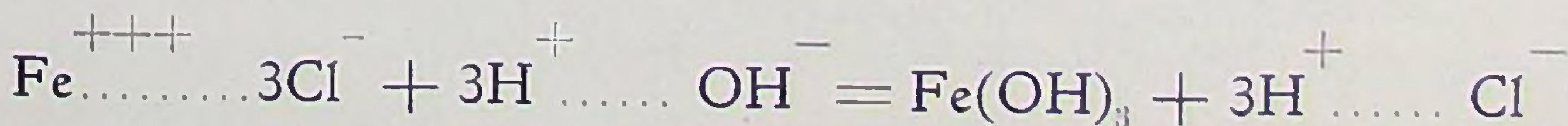
Los iones H^{+} y CN^{-} no pueden existir juntos en estado de *iones*, sinó que, por su muy poca tendencia a ionizarse, se unen y forman las moléculas débilmente disociadas de HCN; quedando en la solución sólo las moléculas ionizadas de K^{+} y OH^{-} , cuyo *oxídrilión* tiene reacción básica. Como desaparecen los *hidrogeniones*, se disocian nuevas moléculas de agua, y otra porción de los iones de potasio se hidroliza, aumentando así la reacción básica, hasta que alcanza cierto equilibrio:



La reacción alcalina del carbonato de sodio, potasio, etc., es debida a los fenómenos de la hidrólisis; así, p. ej., si disolviéramos carbonato de sodio en agua, el ion CO_3^{--} se combinaría parcialmente con el ion H^{+} del agua y dejaría en libertad a los iones alcalinos OH^{-} :



Al disolver en agua una sal de ácido enérgico y base débil, como p. ej., cloruro férrico, se efectuaría la siguiente descomposición hidrolítica: el cloruro férrico, FeCl_3 , se descompondría; primero, en los iones Fe^{+++} y 3Cl^{-} y el hierro que tiene muy poca tendencia a disociarse, o sea a la formación de iones, se uniría al *oxídrilión* del agua, formando el hidrato férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, cuya disociación es muy minimal, y quedaría ionizado el ácido clorhídrico, cuyo *hidrogenión* suministra a la solución reacción ácida:



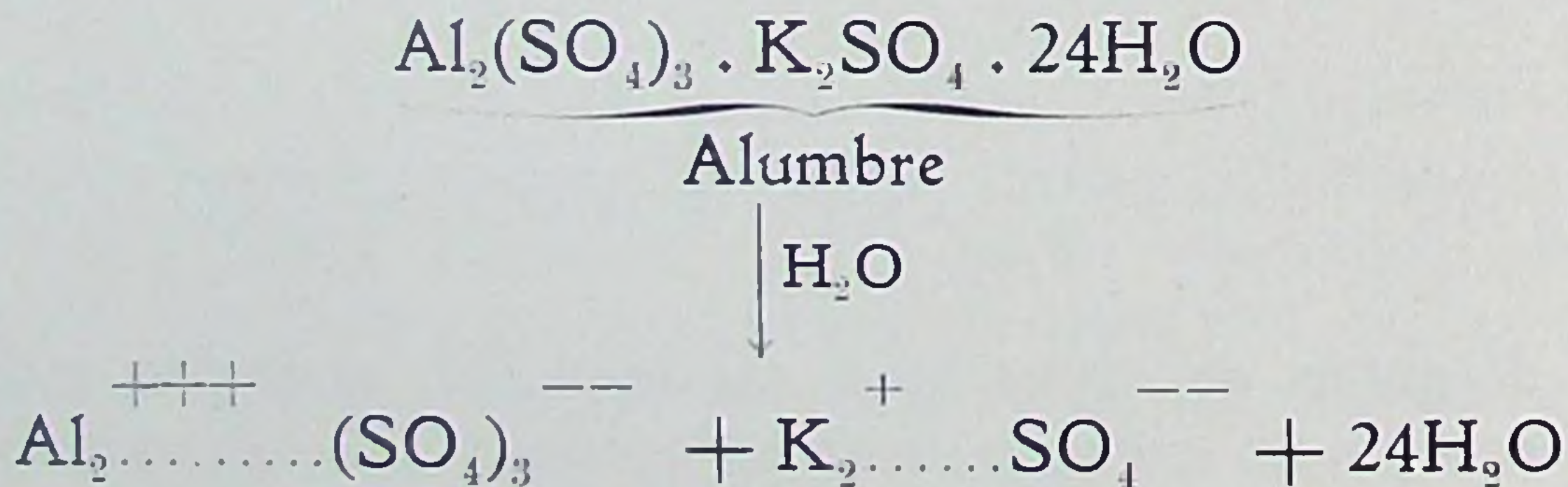
Sales dobles y sales complejas.—Sucede con frecuencia, que de mezclas de ciertas soluciones concentradas de sales simples cristalicen compuestos mixtos de composición constante, conocidos con el nombre de *sales dobles*, formados por la unión de un número determinado de moléculas de una sal, con otro número determinado de moléculas de otra sal, a las que se adhieren también, con frecuencia, moléculas de agua: p. ej., la carnalita, que no es otra cosa que un cloruro doble de magnesio y potasio con seis moléculas de agua:



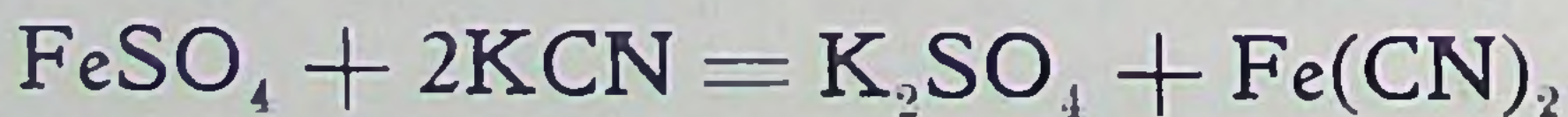
el alumbre potásico:



Al disolver en agua dichas sales, se disocian y dan las reacciones de las sales componentes; así p. ej., si disolviéramos en agua el alumbre potásico y dicha solución dividiéramos en tres partes y añadiéramos a la primera amoníaco, a la segunda unas gotas de ácido clorhídrico y cloruro de bario, y a la tercera ácido clorhídrico y cloruro de platino, observaríamos que se precipitan hidrato de aluminio, sulfato de bario y cloruro de platino potásico, respectivamente:

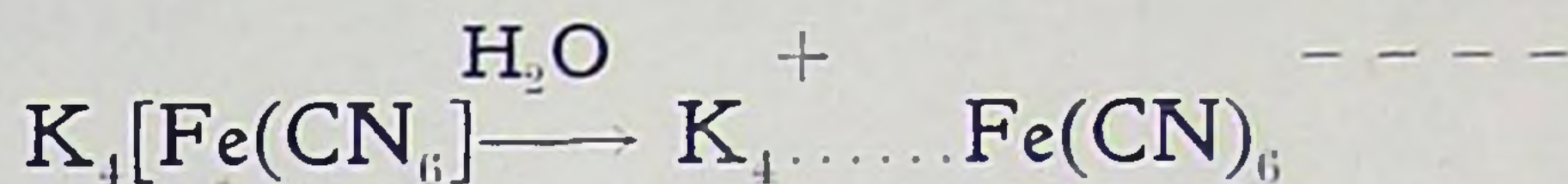


Ahora bien: si a una solución de sulfato ferroso añadiésemos otra de cianuro de potasio, se formaría, primero, un precipitado café amarillento de cianuro ferroso que se redisolvería, después, en un exceso de reactivo:



Evaporando la disolución resultante, se separarían unos cristales amarillos en forma de gruesos prismas monoclinicos y si disolviésemos dichos cristales en agua, observaríamos que esta sal sólo presenta las reacciones características del potasio, mas no las del hierro divalente y las del radical CN.

Por medio de la conductibilidad eléctrica de la solución acuosa de esta sal, se ha comprobado que en esa solución no existen iones de Fe ni CN; razón por la cual no pueden ser precipitados por ninguno de sus reactivos característicos, y se encuentra la sal, más bien, disociada en cuatro iones potásicos y el complejo $\equiv \text{Fe}(\text{CN})_6$;



lo que quiere decir, que al añadir un exceso de cianuro de potasio al sulfato ferroso, el hierro divalente y el cianuro se unen y forman un nuevo ion complejo negativo *ferrocianó-*

geno $\text{Fe}[\text{CN}]_6$, que tiene propiedades diferentes de las de los iones Fe^{++} y CN^- .

Entre las sales complejas podemos citar al ferricianuro potásico, cuya sal en solución acuosa se ioniza en 3K^+ y el complejo $\equiv \text{Fe}(\text{CN})_6$, o sea, cuatro iones en total; el cupri-

cianuro potásico $\text{K}_2 \dots \text{Cu}_2(\text{CN})_4$ que se forma añadiendo un exceso de cianuro de potasio a una solución de sulfato de cobre. La solución acuosa de esta sal compleja, tampoco tiene iones de Cu, sino que este metal forma con el amoníaco los iones

compejos negativos azules de la cupramina $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n$ y por lo tanto, no puede presentar sus reacciones características; así, la potasa cáustica no lo precipita. Además, podemos citar el cloro platinato de potasio K_2PtCl_6 , cuya so-

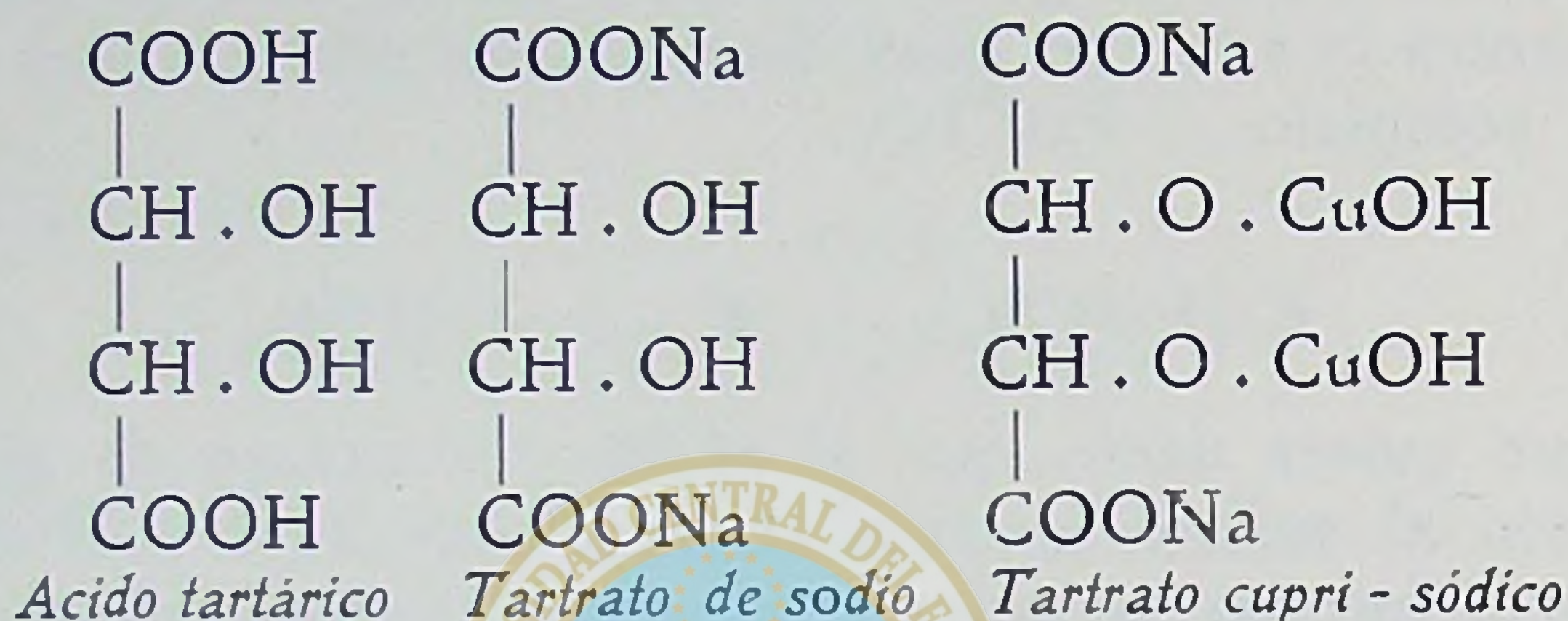
lución acuosa contiene dos iones de potasio, K_2 , y el complejo negativo PtCl_6 ; el cianuro argéntico potásico; $\text{KAg}[\text{CN}]_2$; el cianuro auro potásico: $\text{KAu}[\text{CN}]_2$, etc.

También son de suma importancia en la química analítica los compuestos complejos de metales con sustancias orgánicas que contienen grupos oxidrílicos; tales como el ácido tartárico, azúcar, glicerina, etc., p. ej.

Glicerato cuprí - sódico $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Cu}]\text{Na}$

Tartrato cuprí - sódico $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8\text{Cu}_2]\text{Na}$

Los hidrógenos de los grupos oxidrílicos están sustituidos, en estos compuestos, por los metales Cu y Na, los que no se ionizan en soluciones acuosas, y, por consiguiente, no pueden ser comprobados por los reactivos particulares de estos:



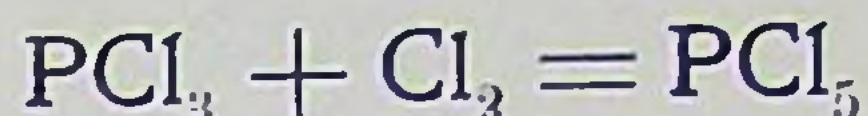
Esta clase de sales complejas forma el ácido tartárico también con el plomo, cobre, cadmio, antimonio, hierro y aluminio.

De esto se deduce, que si tratáremos de comprobar la existencia de metales en sustancias orgánicas que contengan grupos oxidrílicos, será preciso, primero, destruirlas mediante un método adecuado, para, después, comprobar los metales en ellas contenidas; pues así procede la Química Forense cuando trata de comprobar la existencia de venenos metálicos contenidos en alimentos, etc.

De lo anteriormente expuesto, se deduce: que las sales dobles al disolverlas en agua se ionizan, como lo harían las sales simples que la forman; pudiendo, por consiguiente, comprobarse los iones o grupos iónicos en que se resuelva ese compuesto, mediante las reacciones características correspondientes. Las sales complejas, por el contrario, están formadas por un núcleo estable, por un nuevo ion complejo, que presenta reacciones diferentes de los compuestos que lo forman;

p. ej.: el ion complejo $\text{Fe}(\text{CN})_4$ no da, como queda ya indicado, las reacciones del ion Fe y CN, sino que, don el FeCl_3 produce una coloración, y, luego, un precipitado azul intenso, llamado azul de Prusia o de Berlín.

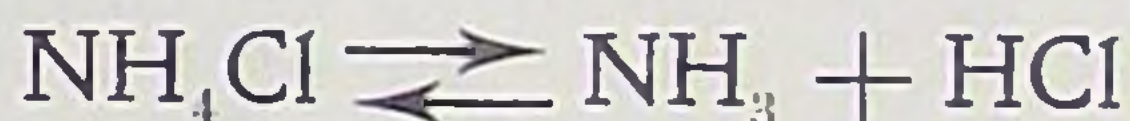
Acción recíproca de las masas.—Si al tricloruro de fósforo le hiciéremos actuar cloro, en frío, obtendremos pentacloruro de fósforo—masa cristalina ligeramente amarillenta—:



Si calentáremos este último compuesto, se evaporará, disociándose en tricloruro de fósforo y cloro. El grado de esta disociación está en relación con la temperatura; así p. ej., en este caso, se descompondría a 300°, prácticamente, todo el pentacloruro en tricloruro y cloro.

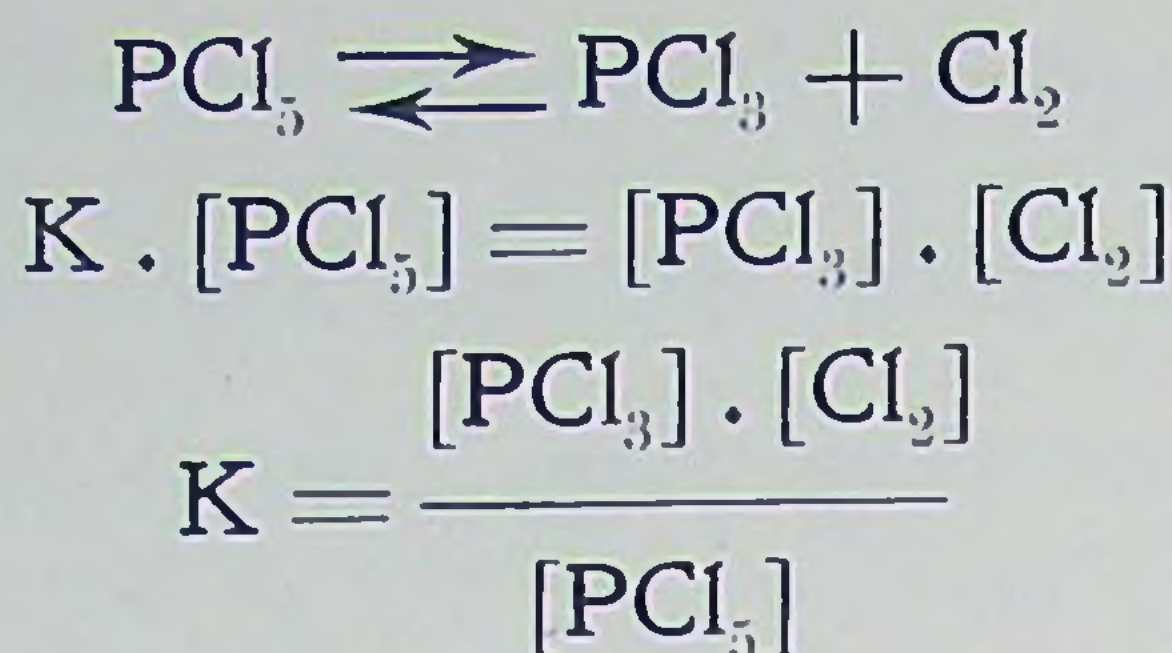
Si disminuyéremos la temperatura de la mezcla gaseosa [formada por $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$], calentada p. ej. hasta 300°, comenzará a recombinarse el cloro y el tricloruro de fósforo disociados, formando, nuevamente, pentacloruro de fósforo; acción que cesará así que la temperatura y presión se mantuvieren constantes, estableciéndose entonces un estado de equilibrio químico entre las moléculas disociadas y sin disociar, debido a la compensación de las acciones recíprocas.

Un fenómeno análogo se produciría al calentar el cloruro de amonio; es decir, sus vapores se disociarían, en mayor o menor grado, en amoníaco y ácido clorhídrico. Y si enfriásemos la mezcla gaseosa, sus moléculas se reconstituirían formando nuevamente NH_4Cl .



En lugar del signo de igualdad se emplean en esta clase de reacciones dos flechas, para indicar que la reacción es reversible, esto es, que puede ocurrir en uno u otro sentido.

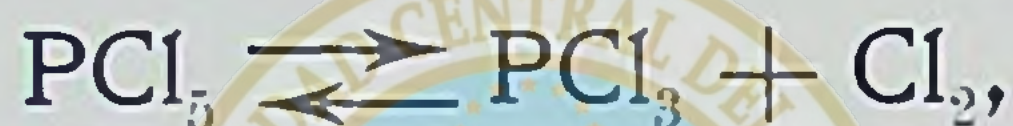
En todo equilibrio químico, la concentración molecular de la sustancia no disociada está con el producto de la concentración molecular de la sustancia disociada en una relación constante; o lo que es lo mismo, son directamente proporcionales [Ley de las masas Guldberg y Waage 1867]. Así p. ej., si representásemos el número de moléculas no disociadas de pentacloruro de fósforo contenidas en un litro, o sea, su concentración molecular, con (PCl_5) , y la concentración molecular del tricloruro de fósforo y cloro con (PCl_3) y (Cl_2) y aplicamos la ley de las masas, arriba enunciada; tendríamos:



lo cual significa que al aumentar la concentración de $[\text{PCl}_3]$ o de $[\text{Cl}_2]$ debe aumentar también la de $[\text{PCl}_5]$, para que el valor K se mantenga constante.

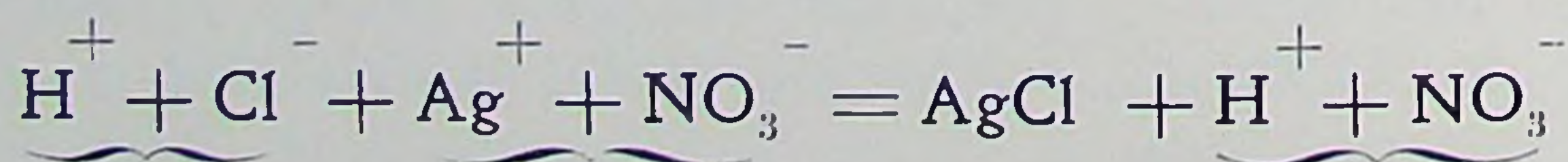
En conclusión, si queremos gasificar pentacloruro de fósforo, debemos hacerlo en una atmósfera de tricloruro de fósforo o de cloro.

Análogamente a lo que sucede con la disociación de los gases, p. ej., en la de los vapores de



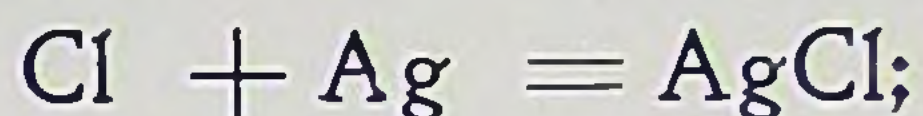
que retrocede la disociación mediante la adición de Cl_2 o de PCl_3 , así la adición de un electrólito, con el cual tenga ion común, también modifica la disociación; pues aún en este caso, la disociación electrolítica está regulada por la ley de las masas activas. P. ej.: si a la solución acuosa de NH_4OH , que es un electrólito débil, añadieremos un electrólito fuerte, como el NH_4Cl , sucederá que en ambos electrólitos, tanto en la solución de NH_4OH , como en la de NH_4Cl , se reducirá simultáneamente el grado de disociación, siendo el electrólito NH_4OH , por ser el más débil, el que recibirá más la influencia; es decir, que al añadir NH_4Cl a NH_4OH se habrá aumentado el número de los iones NH_4 modificando la relación de las concentraciones. Y para que ésta quedase constante, sería preciso que se redujese o reconstituyese una porción de los iones NH_4 y OH , para que el valor K quedase constante.

Reacciones iónicas.—Si a una solución de ácido clorhídrico se añade otra de nitrato de plata, se formará un precipitado blanco, cuajoso, de cloruro de plata:



esto es, el electro - positivo ion plata se habrá unido con el electro - negativo ion cloro, formando la sal uneléctrica de cloruro de plata, y como ésta es insoluble, se precipitará alterando el estado de equilibrio de aquel sistema. Pero como este equilibrio tiende a restablecerse, se ionizarán, para esto, nuevas moléculas de HCl y AgNO_3 , precipitándose, por consiguiente, una nueva cantidad de AgCl ; y este proceso se repetirá hasta que quedare precipitado todo el cloro del ácido clorhídrico.

Sí suprimiéremos, en la ecuación arriba expresada, los H y los NO_3 por no tomar parte en aquella reacción, obtendremos la expresión siguiente:



lo que quiere decir, que el ion plata es un reactivo del ion cloro. De esto se deduce, que no todas las combinaciones que contienen cloro son capaces de reaccionar con el nitrato de plata y de producir con él un precipitado blanco; reacción que es característica solo del ácido clorhídrico y de sus derivados por sustitución, llamados cloruros. El clorato de potasa, KClO_3 , a pesar de contener cloro, no reacciona con el nitrato de plata; lo que quiere decir que su solución acuosa no contiene iones de cloro.

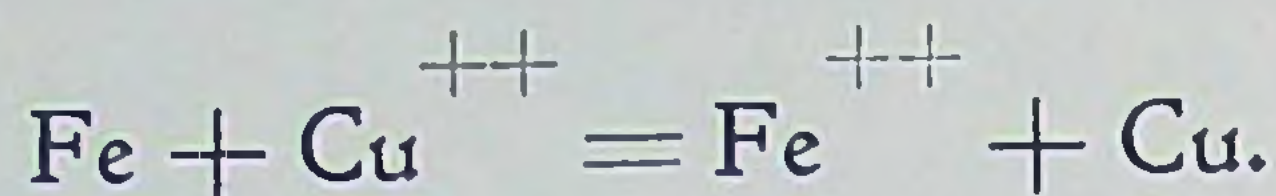
Electro afinidad.—No todos los iones tienen la misma potencia para retener su carga eléctrica, pues unos, como el K^+ , Na^+ , Li^+ , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , F^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{--} , lo retienen con más fuerza, llamándoselos, por esto, *iones fuertes*; y otros, como el Au^{+++} , Ag^+ , Pt^{++++} , OH^- , CN^- , O^{--} , S^{--} , retienen su carga eléctrica con menos fuerza, y se los llama *iones débiles*.

Los iones restantes ocupan un lugar intermedio entre los fuertes y los débiles.

A la fuerza atractiva de los iones, en virtud de la cual retienen su carga eléctrica, se denomina *electro afinidad*.

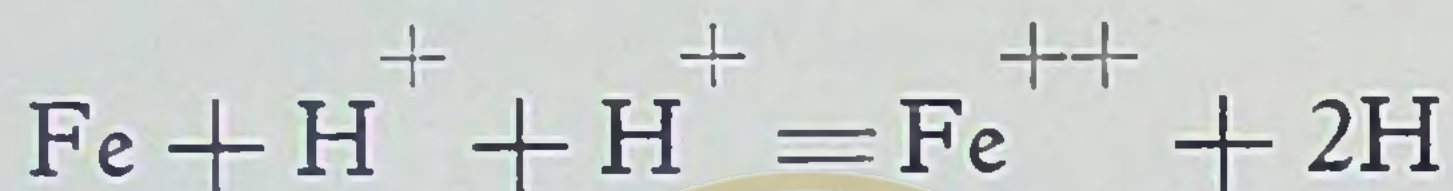
Al poner en contacto un elemento de *electro afinidad* fuerte, con un ion de *electro afinidad* débil, la carga eléctrica del segundo pasa al primero; es decir, el metal de *electro*

afinidad fuerte se ioniza a expensas de la carga eléctrica del ion débil que se deposita en estado metálico; así, p. ej., el hierro tiene mayor *electro afinidad* que el cobre, y, por esta razón, el hierro metálico precipita al cobre de su disolución:

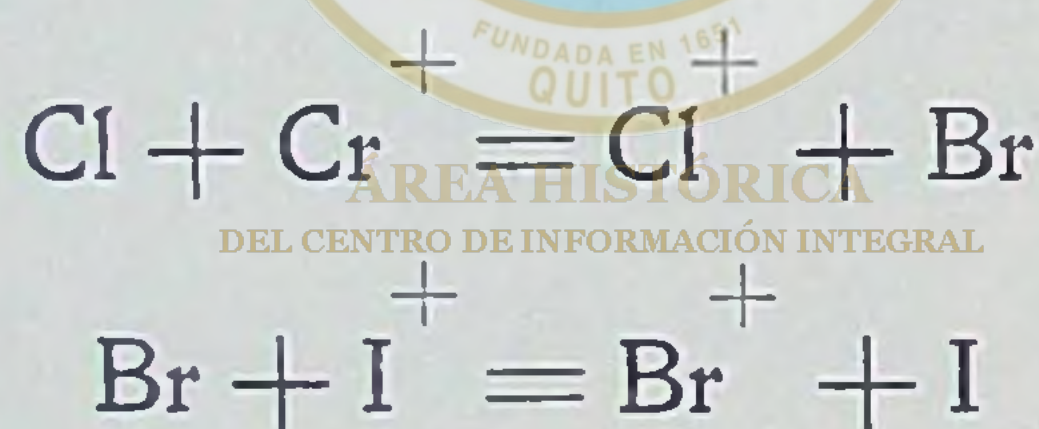


De un modo análogo, desalojan de sus disoluciones la plata al mercurio, el cobre a la plata, la plata al oro, el plomo al cobre, el zinc al plomo, etc,

El hierro, tiene además, mayor *electro afinidad* que el hidrógeno; por consiguiente, se disuelve aquel en HCl o H₂SO₄, desalojando a su hidrógeno:



La *electro afinidad* del cloro es mayor que la del bromo, y la de este último mayor que la del yodo; por esta razón, el cloro desaloja de los bromuros y yoduros al bromo y yodo, y el bromo al yodo de los yoduros, en forma elemental:



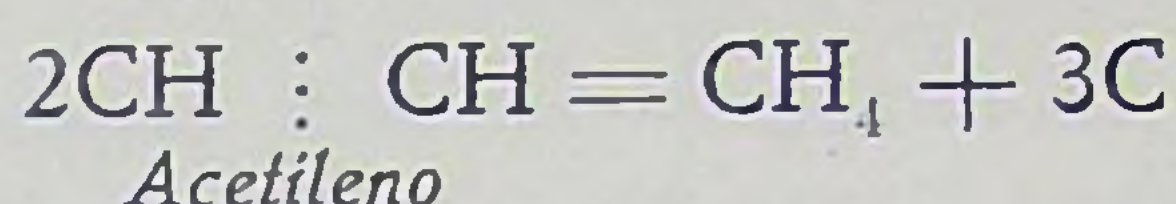
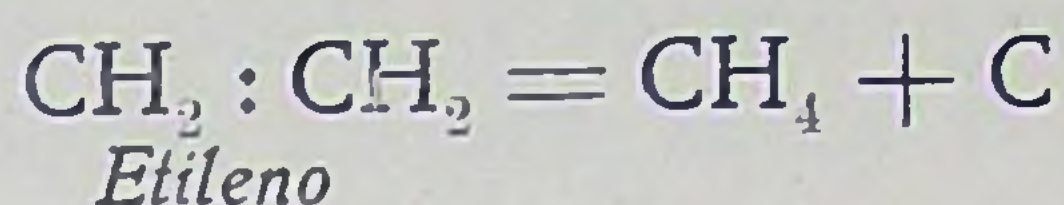
REACCIONES POR VIA SECA

Estas reacciones son muy importantes en el análisis químico, porque ellas nos anticipan de un modo rápido y seguro, la naturaleza de los cuerpos con que se opera y deben ser, por consiguiente, las preliminares a las demás operaciones analíticas.

En la práctica de estos ensayos se emplea generalmente la llama incolora de gas, de Bunsen, que para mejor comprensión de las operaciones que a continuación se indican se la divide generalmente en diversas regiones.

La llama del gas es luminosa, a causa de la cantidad de hidrocarburos no saturados que contiene; tales como el etí-

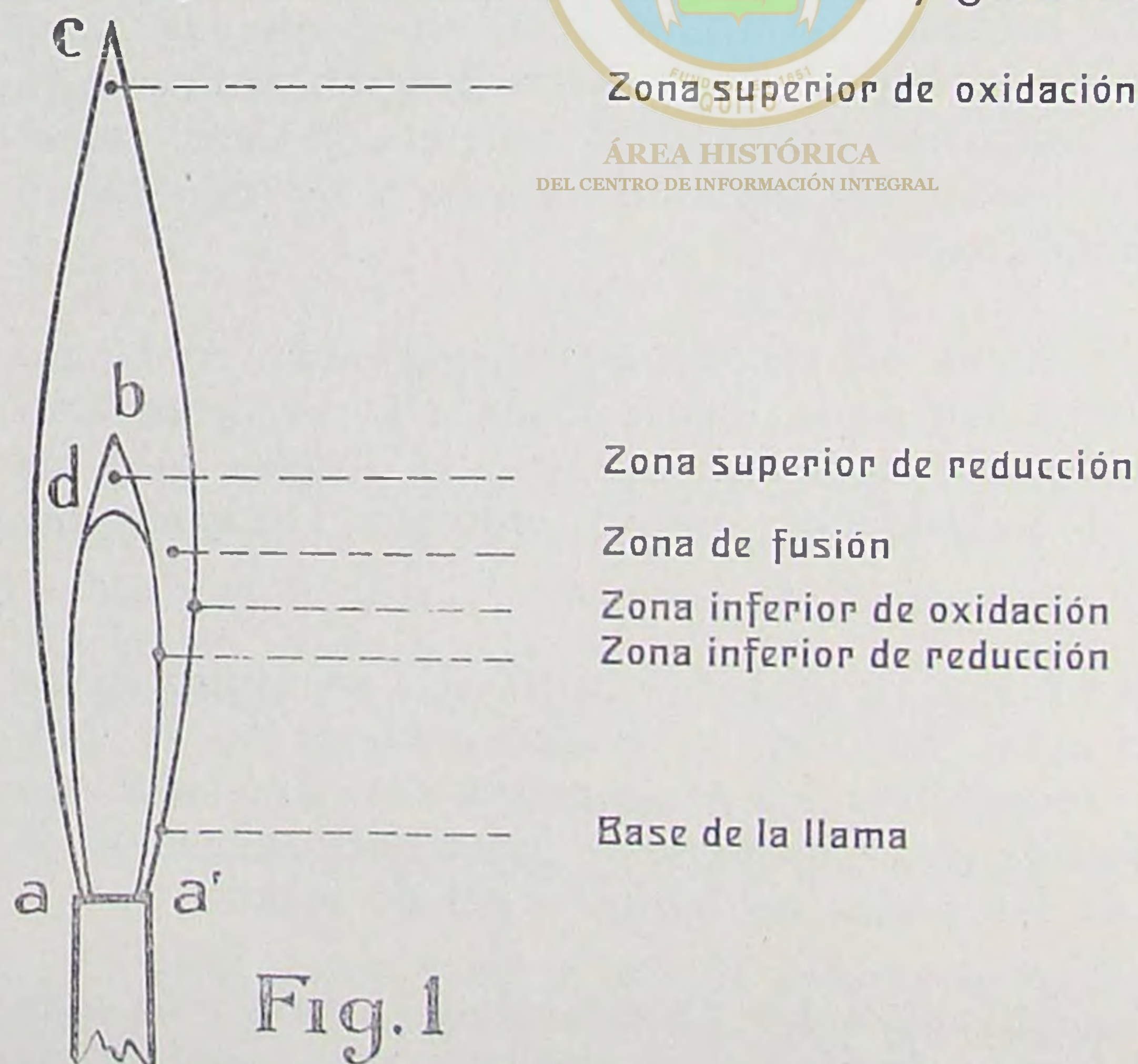
leno, ecetileno, etc.; estos cuerpos, al arder, no encontrando suficiente cantidad de oxígeno, se descomponen dejando carbón en libertad, el que mantenido en suspensión en la llama, se calienta al rojo blanco, por la elevada temperatura que en ella se produce, haciéndose de este modo la llama luminosa:



Si se deja penetrar aire por las aberturas inferiores del mechero, la combustión es completa y se obtiene una llama no luminosa, de color azulado y de estructura heterogénea, en la que se distinguen como partes principales las siguientes:

I.—La región inferior de la llama, a b a', formada por un cono oscuro, donde los gases no se queman por no llegar hasta ellos el oxígeno del aire; esta región, en la que la temperatura no es elevada, está constituida por gases combustibles mezclados con aire.

II.—La parte exterior azulada o manto de la llama a c a', compuesta de una mezcla de aire y gases de combustión;



III.—La región débilmente luminosa d, comprendida entre las dos porciones anteriores y que no se forma cuando penetra demasiada cantidad de aire por los orificios inferiores del mechero; en ella la combustión de los gases es incompleta.

En estas tres regiones de la llama, Bunsen ha diferenciado seis regiones o zonas con las propiedades siguientes:

1º.—BASE DE LA LLAMA.—En esta región, la temperatura no es muy elevada, a consecuencia de que los gases de combustión que son enfriados por la corriente de aire exterior y la gaseosa interior. Utilízase esta zona para observar las coloraciones comunicadas a la llama por sustancias muy volátiles que, vaporizándose primeramente, permiten ver a continuación los cuerpos para cuya volatilización requiere mayor temperatura.

2º.—ZONA DE FUSIÓN.—Ocupa un lugar equidistante del cono inferior y del manto externo de la llama; su temperatura se calcula en unos 2.300º. Es utilizada para ensayar la volatilidad y fusibilidad de los cuerpos.

3º.—ZONA INFERIOR DE OXIDACIÓN.—Está situada en el borde exterior de la región de fusión, tiene gran temperatura a la vez que suficiente cantidad de oxígeno y sirve, especialmente, para oxidar las perlas de bórax o sal de fósforo con óxidos metálicos.

4º.—ZONA SUPERIOR DE OXIDACIÓN.—Situada en la extremidad no luminosa de la llama; posee a la vez gran temperatura y suficiente cantidad de aire; se emplea para las calcinaciones y oxidaciones que no requieren temperaturas muy elevadas.

5º.—ZONA INFERIOR DE REDUCCIÓN.—Se encuentra en las superficies del cono inferior; su poder reductor no es muy enérgico, por encontrarse los gases reductores mezclados con alguna cantidad de aire atmosférico. Encuentra aplicación en la reducción de las perlas de bórax o sal de fósforo.

6º.—ZONA SUPERIOR DE REDUCCIÓN.—Corresponde a la extremidad del cono luminoso y encierra gran cantidad de

carbón incandescente, por lo que su acción reductora es más enérgica que la región inferior. Se emplea para las reducciones metálicas.

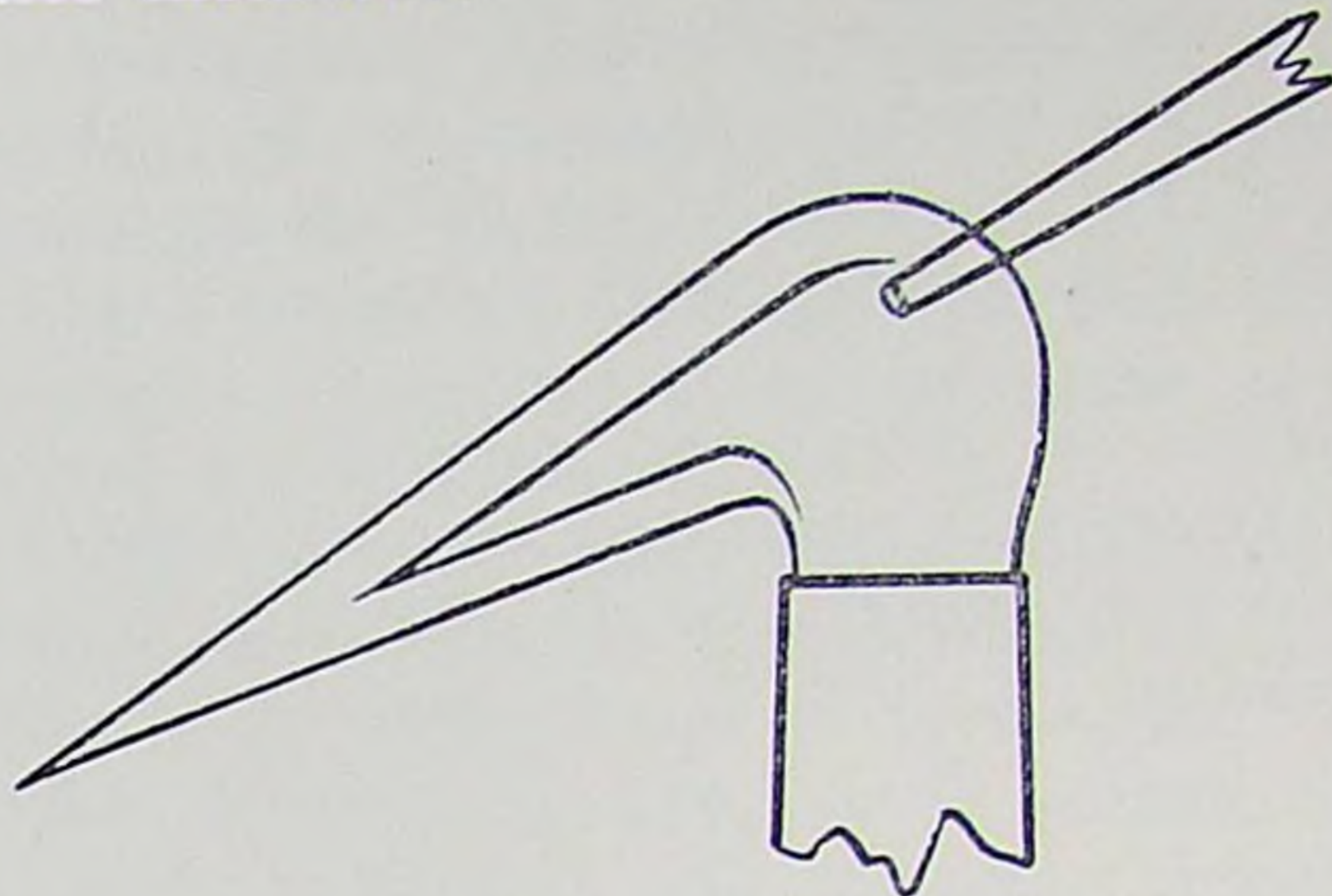


Fig. 2

El mismo resultado que con el mechero de Bunsen, puede también conseguirse empleando el soplete de boca; así, p. ej.: una llama oxidante se forma dirigiendo la corriente de aire con bastante velocidad y colocando el extremo del soplete próximo al centro de la llama; la combustión es entonces muy activa, el dardo fino y puntiagudo, y muy cerca de su extremidad, posee gran temperatura a la vez que propiedades oxidantes muy enérgicas. Fig. 2.



Fig. 3

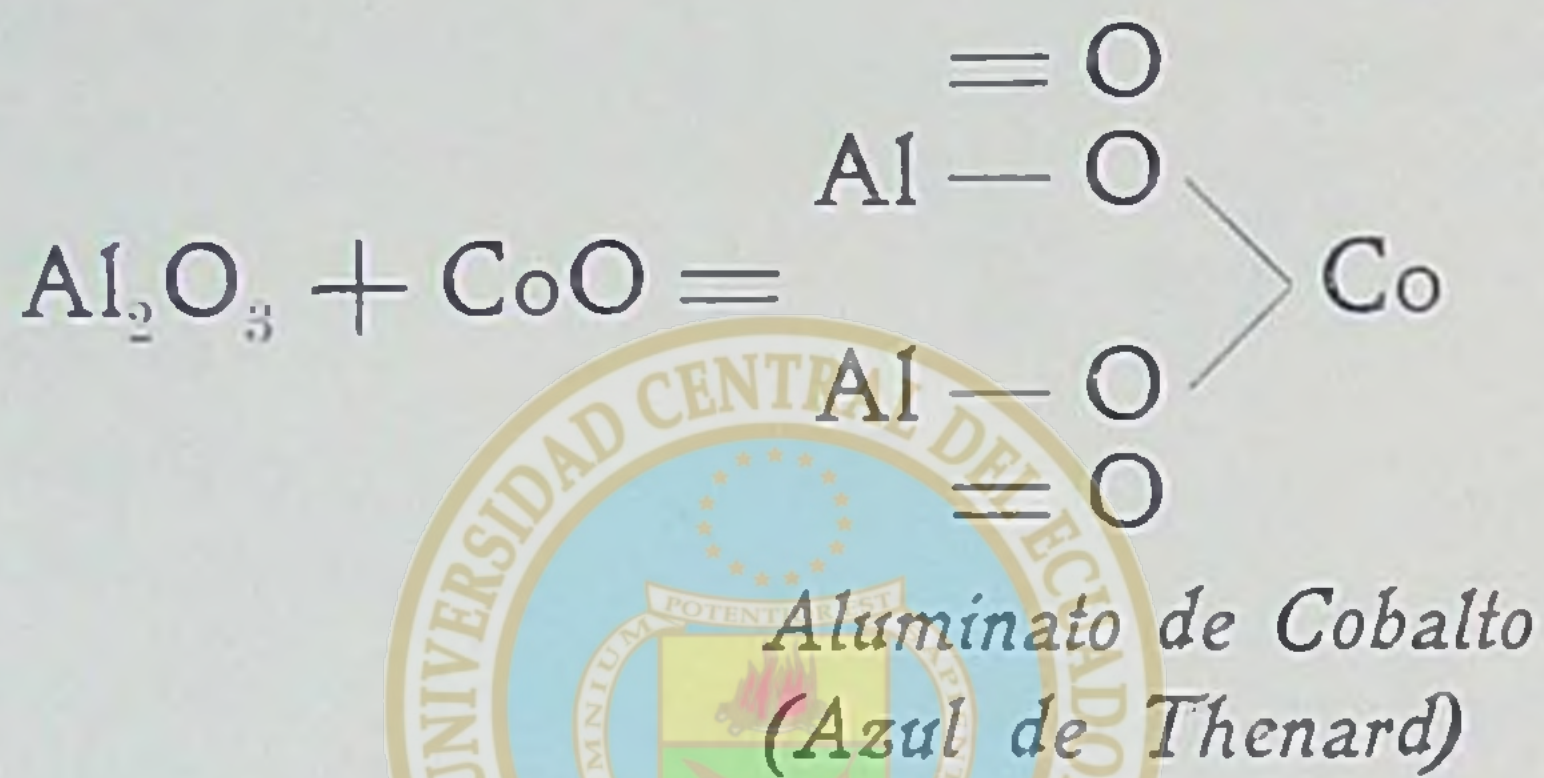
Si por el contrario, la punta del soplete la disponemos como indica la fig. 3, procurando insuflar o inyectar pequeña cantidad de aire, producimos la llama reductora, cuyo mayor poder corresponde a la región interior que se halla a continuación del cono oscuro de la misma.

ENSAYOS SOBRE EL CARBON

Estos ensayos se practican colocando una pequeña porción del cuerpo que se analiza, en la cavidad hecha en el extremo de un fragmento de carbón y humedeciéndola, lige-

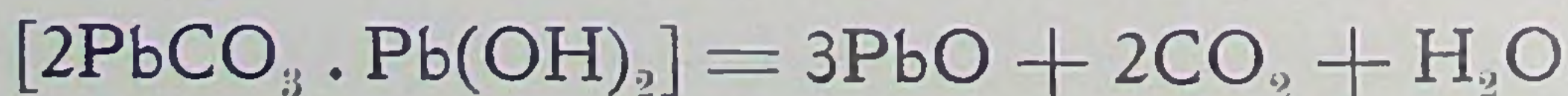
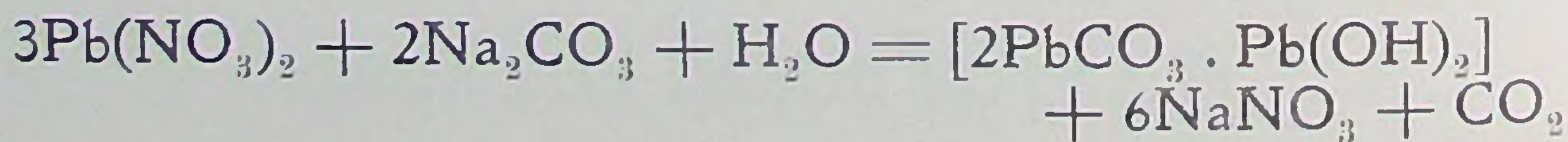
ramente, con una gotita de agua, con el objeto de evitar que la corriente de aire del soplete se lleve la sustancia, entonces se dirige sobre ella la llama del soplete. Si quedara sobre la cavidad del carbón un residuo infusible, se examinará el modo de comportarse ese residuo, después de humedecerle con unas gotitas de nitrato de cobalto en solución diluída y someterle, nuevamente, a la acción de la llama oxidante del soplete.

Por este tratamiento, el nitrato de cobalto es descompuesto en óxido cobaltoso, que reacciona con los óxidos de algunos metales, como por ejemplo, el de aluminio, formando compuestos coloreados:



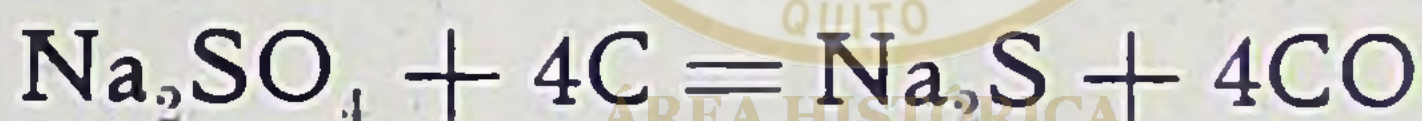
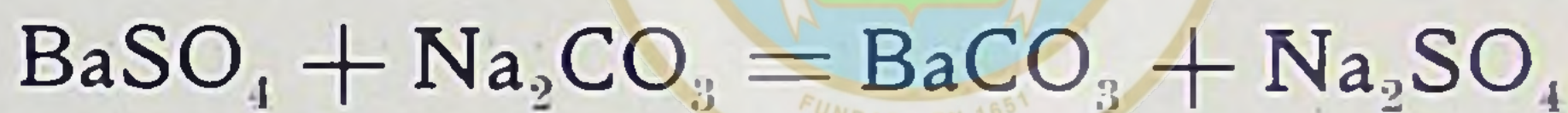
Una nueva porción de la sustancia que se investiga, se mezcla íntimamente con carbonato de sodio pulverizado y seco, se coloca la mezcla en la cavidad del carbón, se la humedece con una gotita de agua, se la calienta mediante el soplete y se observan los fenómenos que se suceden: si queda o no botón metálico, si éste es maleable o quebradizo, si se forma o no aureola al contorno de la cavidad del carbón, el olor que se desprende, etc.

La adición del carbonato de sodio tiene por objeto, transformar las sales de los metales pesados, en carbonatos o hidratos; es decir, en compuestos que por calcinación se descomponen en los respectivos óxidos metálicos, los que, a su vez, son reducidos a botón metálico, por la acción del carbon candente, o por la de las partículas, también candentes, que provienen de la llama reductora del soplete.



Si los botones metálicos obtenidos mediante el tratamiento anterior, fueran volátiles a la temperatura de la llama del soplete, entonces, por la acción del oxígeno del aire, se transformarán total o parcialmente en los correspondientes óxidos, que se depositan sobre la superficie del carbón, constituyendo las manchas conocidas con el nombre de aureolas; así, por ejemplo: los vapores metálicos del Zn y Cd, son oxidados completamente, en tanto que los del Pb, Bi, Sn, tan sólo parcialmente.

Al ser calcinados los sulfatos sobre el carbón, con carbonato de sodio, se transforman en los correspondientes carbonatos u óxidos, con la formación, además, de sulfato de sodio; compuesto, que por la acción del carbón candente es reducido a sulfuro. Si la masa obtenida, después de pulverizada, se coloca sobre una moneda de plata y adiciona una gota de agua, entonces, después de transcurrido un tiempo más o menos corto y por acción del oxígeno del aire, se forma sobre la moneda una mancha negra de sulfuro de plata (Reacción de Hépar, propia de todos los compuestos de azufre).



ENSAYO EN TUBO DE VIDRIO CERRADO POR UN EXTREMO

En esta operación se utilizan tubos de vidrio fusible, de 5 a 7 mm. de diámetro y de 8 a 10 cmt. de longitud.

El ensayo se practica, en este caso, colocando una pequeña porción de la sustancia que se analiza, en el fondo del tubo bien seco, procurando que dicha sustancia no manche las paredes del tubo; entonces se calienta su extremo cerrado sobre la llama de una lámpara de alcohol o mechero de gas, elevando suavemente la temperatura hasta llegar al rojo y se observa los fenómenos que consisten en el desprendimiento de gases, sublimación del cuerpo, olor característico, etc., etc.

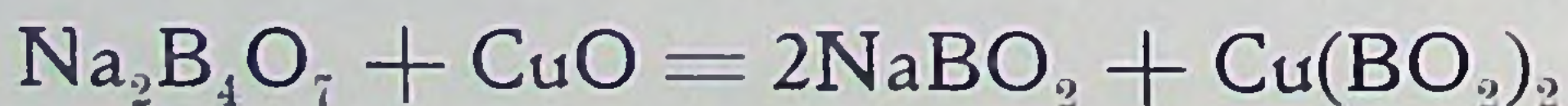
ENSAYO CON LA PERLA DE BORAX Y SAL DE FOSFORO

Para formar la perla con cualquiera de estas dos sustancias, se toma un alambre de platino delgado; cuya punta termina en un pequeño anillo y soldada la otra, a un tubo o varilla de vidrio. Enrojecido el anillo en la lámpara, se le introduce en bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o sal de fósforo $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pulverizado, que se adhieren al alambre; entonces se calienta al rojo la sustancia adherida, hasta conseguir la fusión completa, quedando después de fría un vidrio incoloro, transparente.

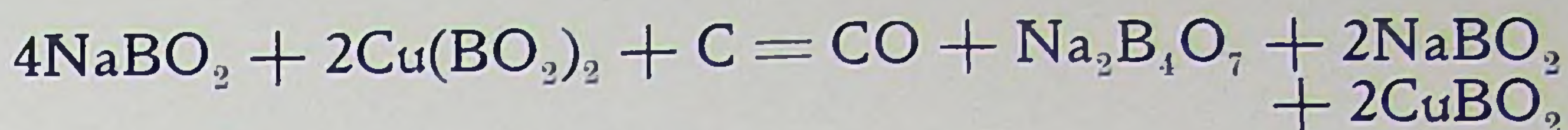
Cuando la perla está todavía caliente, se le aproxima a la sustancia objeto de ensayo, reducida a polvo fino, para conseguir la adherencia de algunas partículas; hecho esto, se calienta la perla, primero a la llama de oxidación y después, a la de reducción y se observa los matices que adquiere en ambos casos.

Sí la perla quedara débilmente coloreada, se tomará entonces una cantidad mayor del cuerpo que se analiza, evitando, en todo caso, el tomar una cantidad excesiva de dicho cuerpo, porque la perla tomará un tinte muy oscuro que no permitirá determinar con precisión la naturaleza del cuerpo que se investiga. Frecuentemente, con menos de un milígramo de la sustancia, pueden producirse muchas reacciones que permitan formarse concepto bastante acabado de los componentes de aquella.

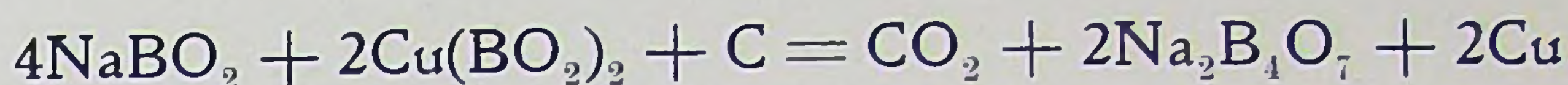
Como resultado de la acción química del bórax sobre algunos óxidos metálicos a temperatura elevada, se forman metaboratos, que constituyen vidrios transparentes que se presentan con diversidad de colores, ya en caliente, ya en frío y según se hayan sometido a la llama de oxidación o de reducción; así, por ejemplo: el óxido de cobre se disuelve en el bórax, produciendo una perla de color azul, de metaborato de cobre:



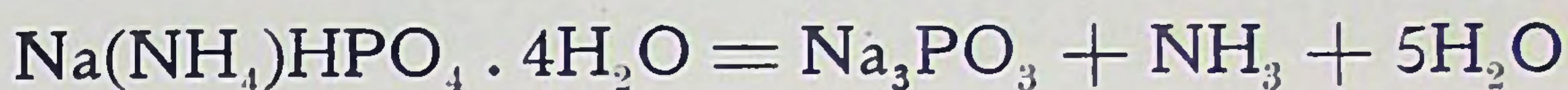
Sí se calienta esta perla a la llama de reducción, la sal cúprica coloreada, o se reduce a sal cuprosa incolora:



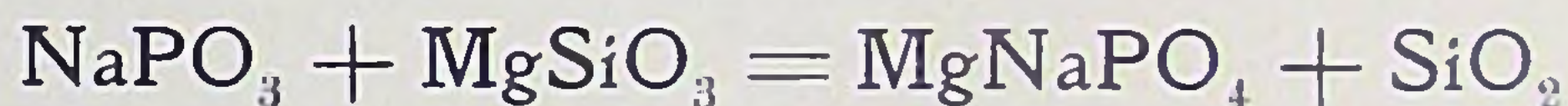
o es reducida a cobre metálico y la perla toma un matiz rojizo opaco:



La sal de fósforo (fosfato ácido sodo - amónico $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), al enrojecerla para formar la perla, produce agua, amoníaco y metafosfato de sodio, que disuelve los óxidos metálicos, dando perlas teñidas de colores iguales a las de bórax:



Sí se calienta en la perla de sal de fósforo, ácido silícico o un silicato, el óxido metálico respectivo se disuelve en el metafosfato de sodio, formando sales dobles del ácido ortofosfórico, en tanto que el anhídrido silícico SiO_2 , se deposita y flota en el seno de la perla en fusión como masa gelatinosa, blanca, infusible, constituyendo el esqueleto silícico:



COLORACION DE LA LLAMA

Para observar la coloración comunicada a la llama por sustancias volátiles, se coloca en la base de una llama de alcohol o de gas, la sustancia que se ensaya, tomándola con un hilo de platino o de asbesto (amianto), humedecida en ácido clorhídrico concentrado, con el objeto de facilitar la producción de cloruro, cuya volatilidad es mayor.

Cuando la materia objeto de análisis, contiene sustancias que atacan al platino, tales como Pb, Hg, As, Sb, P, es necesario sustituir el hilo de platino por el de amianto.

(Continuará)