

43

Dr. R. R. R.

1955

20

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

PROGRAMA

Bolilla 1.- Análisis químico cualitativo: su finalidad. Relaciones con el análisis cuantitativo y otras disciplinas químicas. Breve reseña histórica de su desarrollo. Estado actual, tendencias evolutivas. Sus métodos de trabajo: químicos y físico químicos o instrumentales.

Concepto de macro, semimicro y microanálisis. Reacción y reactivo; criterio para apreciar el valor analítico de las reacciones químicas. Sensibilidad y especificidad. Ensayos de control y ensayos en blanco. La muestra para el análisis.

Bolilla 2.- Solute y solución. Precipitación y precipitado. Distintas maneras de expresar la concentración de las soluciones; soluciones molares, normales y empíricas. Soluciones iónicas, moleculares y coloidales. Inconvenientes que estas últimas presentan en análisis.

Separaciones de estado, especialmente sólidos de líquidos. Decantación, filtración y centrifugación. Medios filtrantes. Partición o distribución: empleo de solventes inmiscibles. Destilación. Teoría del lavado de precipitados.

Bolilla 3.- Soluciones: teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius. Sus aspectos principales. Ionización y conductividad eléctrica. Grado de ionización. Ionización y reactividad química. Factores que influyen en la ionización: sustancia, solvente, concentración y temperatura. Reacciones iónicas y reacciones moleculares.

Ionización total de los electrolitos fuertes. Conceptos modernos sobre el estado de estos últimos en solución. Actividad, concentración y factor o coeficiente de actividad. Fuerza iónica. Ejemplos sencillos.

Bolilla 4.- Equilibrio químico y ley de acción de masa. Ácidos y bases débiles; constante de ionización K_i . Concepto de pK . Fuerza de ácidos y bases. Relación entre grado de ionización y concentración en los electrolitos débiles; fórmula de Ostwald.

A.R.

11.

//.

Ionización de ácidos polibásicos; caso de los ácidos sulfhídrico, carbónico y fosfórico. Efecto de ión común en la ionización de ácidos y bases débiles: disminución de la ionización. Regulación de la concentración de ión sulfuro de una solución de ácido sulfhídrico. Otros ejemplos. Problemas.

Bolilla 5.- Ácidos y bases: conceptos antiguos y modernos. Definición de Arrhenius. Teoría de Bronsted-Lowry. Reacciones protolíticas. Solvatación de los iones; caso especial del ión hidronio.

El agua como ácido y base débil. Su ionización: influencia de la temperatura. Producto iónico del agua.

Expresión de la acidez real de las soluciones. Concentración de ión hidrógeno; concepto de pH y pOH. ~~Determinación de pH y pOH.~~ Determinación de pH: métodos colorimétricos y potenciométricos. Indicadores, condiciones que deben reunir y teorías acerca de su modo de actuar. Indicadores más comunes: fenolftaleína, heliantina, tornasol, azul de bromotimol. Indicadores universales.

Bolilla 6.- Hidrólisis. Distintos casos. Factores que la determinan: naturaleza de la sustancia, concentración, temperatura y productos formados. Relación entre K_n , K_b y K_a . Cálculo del grado de hidrólisis y de la (H^+) de la solución. Problemas. Como se modifica la hidrólisis. Casos de hidrólisis de importancia para el análisis químico.

Soluciones reguladoras de la concentración de ión hidrógeno. Composición y modo de actuar. Poder regulador. Aplicación de estas soluciones en análisis. Problemas.

Iones complejos. Obtención. Constante de ionización o estabilidad. Estudio de los tipos más comunes de iones complejos: amoniacales, sulfurados, cianurados, etc. Complejos orgánicos: quelatos. Utilización de iones complejos en análisis. Problemas.

Bolilla 7.- Equilibrio químico heterogéneo y precipitación. Producto de solubilidad. Deducción de este principio. Forma de la constante K_{ps} para distintos tipos de sales. Utilidad del principio para interpretar la precipitación y la solubilización de electrolitos poco solubles. Sus limitaciones. Problemas.

A.R.

///.

///.

Disminución de solubilidad por efecto de ión común; aplicación en análisis. Aumento de solubilidad; varios casos. Efecto salino sobre la solubilidad.

La formación de los precipitados. Soluciones sobresaturadas y precipitación. Precipitados gelatinosos y cristalinos. Condiciones ideales de precipitación. Impurificación de los precipitados; Adsorción; isoterma de Freundlich. Fenómenos de coprecipitación y postprecipitación.

Purificación de los precipitados; digestión, reprecipitación.

Bolilla 8.- Fenómenos de óxido-reducción. Concepto moderno de la oxidación y reducción. Ecuación de Nernst para el potencial electródico. Fuerza relativa de oxidantes y reductores; potencial normal de oxidación.

Electrodo de hidrógeno. Pilas químicas: utilización para la determinación de la (H^+) y de la solubilidad de sales poco solubles.

Ajuste de las ecuaciones redox por el método del ión - electrón. Constantes de equilibrio. Problemas.

Forma de actuar de los principales agentes oxidantes y reductores.

Bolilla 9.- La investigación de cationes por vía húmeda. Marchas sistemáticas y ensayos aislados. Separación e identificación. El sistema periódico de los elementos y la clasificación analítica de los iones. Agrupación de los elementos catiónicos en cinco divisiones. Reactivos generales de éstas y sus características.

La primera división de cationes: precipitables por ácido clorhídrico diluido. Cationes plomo, plata y mercurioso. Reacciones y separación. Otras sustancias que pueden precipitar en esta división; reconocimiento y eliminación de interferencias. Investigación de plata en presencia de gran cantidad de ión mercurioso. Ensayos por vía térmica.

Bolilla 10.- Segunda división de cationes: precipitables por hidrógeno sulfurado en solución clorhídrica 0,3 normal. Cationes plomo, mercurioso, bismuto, cobre, cadmio, an-

A.R.

////.

//////
timonio, arsénico y estaño. Reacciones y separación.

Teoría de la precipitación y solubilización de los sulfuros metálicos. Influencia de la concentración del ión hidrógeno sobre ambos fenómenos. Solubilidad de los sulfuros en HCl , NO_3H y agua regia.

Separación de los sulfuros de esta división en dos grupos: a) con polisulfuros alcalinos; b) con hidróxido de potasio.

Inconvenientes que se presentan en esta división y modo de evitarlos. Ensayos por vía térmica. Métodos especiales para reconocer pequeñas cantidades de arsénico y antimonio. Posibilidad de una sistemática sin el empleo de hidrógeno sulfurado.

Bolilla 11.- Tercera división de cationes: precipitables por hidrógeno sulfurado en medio alcalino (amoniacal). Hierro, aluminio, cromo, zinc, manganeso, níquel y cobalto. Presencia de sustancias incompatibles con la marcha normal; como se investigan y eliminan. Caso especial del ácido fosfórico.

Reacciones de los cationes de esta división y separación. Método clásico de separación en elementos trivalentes y divalentes. Método de separación en anfóteros y no anfóteros.

Nociones sobre anfoterismo; carácter general de esta propiedad. Principales hidróxidos y sulfuros anfóteros. Equilibrio entre anión y catión en la solución de un hidróxido anfótero. Punto isoelectrico.

Bolilla 12.- Cuarta división de cationes: precipitables por carbonato de amonio en medio amoniacal. Calcio, estroncio y bario. Reacciones y separación. Precipitación fraccionada: estudio teórico del problema.

Quinta división de cationes: no precipitables por los reactivos generales de las otras divisiones. Magnesio, litio, potasio, sodio y amonio. Reacciones. Caso especial del ión amonio.

Bolilla 13.- Caracteres analíticos de los principales

A.K.

//////

//////.
elementos poco comunes: talio, volframio, molibdeno, oro, platino, selenio, vanadio, titanio, uranio, cerio, torio, circonio y berilio.

Bolilla 14.- Esquema general de investigación sistemática de aniones. Relación entre el carácter catiónico o aniónico de un elemento y su posición en el sistema periódico. Relación entre valencia y carácter catiónico o aniónico para un mismo elemento.

Clasificación de los aniones teniendo en cuenta:
a) volatilidad; b) precipitabilidad; c) carácter oxidante, reductor o indiferente. Nociones sobre marchas de aniones de medios ácidos y de medios alcalinos. Resumen de la marcha de Dobbin-Djung. Marcha de Engelder: características principales de sus cuatro divisiones.

Bolilla 15.- Primera división de aniones: aniones que desprenden gases por acción del ácido clorhídrico o sulfúrico diluido. Cianuros, sulfuros, sulfitos, tiosulfatos, carbonatos, nitritos e hipocloritos. Reacciones. Casos especiales de separación.

Bolilla 16.- Segunda división de aniones: precipitables por una solución bárrico-cálcica en medio neutro. Sulfatos, cromatos, fluoruros, fosfatos, arsenitos, arseniados, boratos, silicatos, oxalatos y tartratos. Reacciones. Casos especiales de separación.

Bolilla 17.- Tercera división de aniones: precipitables por nitrato de plata en medio nítrico diluido. Cloruros, bromuros, ioduros, ferrocianuros, ferricianuros y tiocianatos. Reacciones. Casos especiales de separación.

Cuarta división de aniones: no precipitables por los reactivos generales de las divisiones anteriores. Nitratos, cloratos, percloratos y acetatos. Reacciones.

Bolilla 18.- Análisis sistemático. Ensayos previos. Distintas clases de productos: sólidos metálicos, sólidos salinos, soluciones. Apreciación de caracteres organolépticos.

Ensayos por vía húmeda sobre sustancias en solución: evaporación; acción de los álcalis fuertes, del carbonato

A.R.

//////.

//////.

de sodio y otros reactivos. Acción del ácido sulfúrico diluido y concentrado sobre sales. Acción de la solución de carbonato de sodio sobre sales; preparación de la solución para la investigación sistemática de aniones. Ensayo de anión oxidante y anión reductor.

Ensayos por vía térmica. Llama del gas y zonas de reacción. Coloración de llamas. Calentamiento en tubo cerrado y reducción sobre carbón; uso del soplete. Preparación de perlas de bórax y sal de fósforo en llama oxidante y en llama reductora. Elementos que dan perlas características.

Ensayo de disolución. Apreciación de la acción del agua y de distintos solventes. Tablas de solubilidad y uso de las mismas.

Bolilla 19.- Análisis sistemático. Ensayos previos. Disgregación de sustancias poco solubles.

Métodos por vía húmeda: con ácido sulfúrico concentrado; con mezcla de ácidos fluorhídrico y sulfúrico; con solución de carbonato de sodio.

Métodos por vía térmica. Disgregantes alcalinos y ácidos. Carbonato de sodio, carbonato de potasio y mezcla de éstos con agentes oxidantes o sulfurantes. Disgregación reductora con cianuro de potasio. Mezcla de Lawrence-Smith: carbonato de calcio y cloruro de amonio. Sulfato ácido de potasio o de sodio. Bórax y anhídrido bórico. Otros disgregantes.

Procesos químicos que se cumplen durante la disgregación. Solubilización de los disgregados y análisis de las soluciones obtenidas. Uso y cuidado del material de platino.

Bolilla 20.- El análisis instrumental. Sus características.

Clasificación de los métodos; métodos ópticos y eléctricos. Cromatografía y polarografía: aplicaciones cualitativas. Espectroscopía: emisión y absorción. Métodos de emisión aplicables a la llama: alcalinos y alcalino-térreos. Breve referencia a la espectrofotometría de absorción: las tierras raras.

Bolilla 21.- Micro y simimicroanálisis. Objeto e importancia.

Métodos de trabajo. Relación entre cantidad de muestra y técnica. Microanálisis clásico; identificación por la forma cristalina. Ensayos a la gota. Reactivos orgánicos;

A. R.

//////.

//////.
agrupaciones atómicas que confieren especificidad. Filamentos reactivos.

Bolilla 22.- Análisis cualitativo aplicado al examen de:
aleaciones; minerales, rocas y tierras; cenizas;
escorias; pigmentos minerales; mezclas salinas, etc.

BIBLIOGRAFIA

- | | |
|-----------------------------------|--|
| Curtman L.J. | Análisis Químico Cualitativo. Marín, Barcelona. Ediciones de 1945 y 1949. |
| Curtman L.J. | Introduction to Semimicro Qualitative Chemical Analysis. MacMillan, New York 1942. |
| Hall W.T. | Química Analítica. Análisis Cualitativo. Edición UTEHA. México, 1948. |
| Vogel A.I. | Química Analítica Cualitativa. Kapelus, Buenos Aires, 1953. |
| Charlot G. | Nuevo Método de Análisis Cualitativo. Traducción de Alvarez Querol de la 3a. edición francesa. Aguilar, Buenos Aires 1954. |
| Feigl F. | Análisis Cualitativo mediante reacciones a la gota. Aplicaciones inorgánicas y orgánicas. Madrid, 1949. |
| Engelder, Dunkelberger y Schiller | Semimicro Qualitative Analysis. Wiley, New York 1936. |
| Muhana J. | Tratado de Análisis Químico Cualitativo. Tomo II. Cationes. Córdoba, 1954. |
| Engelder C.J. | Calculations of Qualitative Analysis. Wiley, New York 1933. |
| Babor y Macalpine | Como resolver problemas numéricos en Análisis cualitativo. Marín, Barcelona 1946. |

Rodrigo Kerpner

TRABAJOS PRACTICOS

Cada alumno deberá realizar como mínimo veinte trabajos prácticos, correspondientes a las partes del programa teórico que abarcan las bolillas 1,2 y 8 a 22. Durante el último mes del curso se dará preferente atención a la resolución de muestras de aleaciones, minerales o mezclas salinas. Los trabajos podrán ser realizados ya sea individualmente o por comisiones de alumnos.

Deberá informarse por escrito el resultado obtenido en el análisis de muestras desconocidas y no podrá comenzarse un nuevo tema práctico sin haber dado término satisfactoriamente al anterior; además se incluye también en la parte práctica la contestación escrita a cuestionarios y solución a problemas que se entregarán periódicamente a los alumnos.

Cada alumno deberá tener, actualizada, una carpeta integrada por los informes escritos que produzca, los cuestionarios y los problemas. Esta carpeta deberá presentarse al examen final.

Las obligaciones antes mencionadas deben ser satisfechas en su totalidad para obtener la aprobación del curso práctico y la firma de la libreta de trabajos prácticos.

Nota. Contribuirá también a formar el concepto que merezca cada alumno en relación con la calidad del trabajo que realiza, la información obtenida por el personal docente, auxiliar, a través de interrogatorios en el curso de los trabajos prácticos, y el resultado de las pruebas parciales que exigen las disposiciones en vigor.

Arnoldo Kerpner

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

Nómina de Trabajos Prácticos a realizarse durante el año lectivo

- - - -

- 15.- Reacciones de los aniones: cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato, ferrocianuro y ferricianuro. (Tercera división de aniones).
- 16.- Reacciones de los aniones: nitrato, clorato, perclorato y acetato. (Cuarta división de aniones).
- 17.- Análisis de una muestra problema sólida o en solución, con no menos de tres aniones.
- 18.- Análisis para cationes de una muestra problema, conteniendo sustancias que interfieren en la aplicación de la marcha normal (incompatibilidades).
- 19.- Ensayos preliminares por vía húmeda: acción del ácido sulfúrico diluido y concentrado; anión oxidante y reductor.
- 20.- Ensayos preliminares por vía térmica: llamas coloreadas; perlas de bórax y sal de fósforo; calentamiento en tubo cerrado.
- 21.- Análisis de una aleación.
- 22.- Análisis de una muestra sólida de carácter salino, para cationes y aniones. Ejemplos: mezcla de sales; cenizas vegetales; pigmentos de pintura; minerales; rocas.

Rodrigo Riquelme

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

Nómina de Trabajos Prácticos a realizarse durante el año lectivo

- - - -

- 1.- Precipitación. Filtración y lavado de precipitados.
- 2.- Sensibilidad de reacción.
- 3.- Solubilización de sustancias.
- 4.- Sustancias poco solubles. Disgregación por vía húmeda.
- 5.- Sustancias poco solubles. Disgregación por vía térmica.
- 6.- Reacciones de plomo, plata y catión mercurioso. Separación y reconocimiento. (Primera división de cationes).
- 7.- Reacciones de catión mercurioso, cobre, bismuto y cadmio. Separación y reconocimiento, con inclusión del plomo. (Segunda división de cationes, grupo del cobre).
- 8.- Reacciones del arsénico, antimonio y estaño. Separación y reconocimiento (Segunda división de cationes, grupo del estaño).
- 9.- Reacciones de aluminio, hierro, cromo, níquel, cobalto, manganeso y zinc. Separación y reconocimiento. (Tercera división de cationes).
- 10.- Reacciones de calcio, bario y estroncio. Separación y reconocimiento. (Cuarta división de cationes). Uso del espectroscopio.
- 11.- Reacciones de magnesio, sodio, potasio y amonio. Separación y reconocimiento. (Quinta división de cationes).
- 12.- Resolución de una muestra problema en solución con un mínimo de cuatro cationes (excluido el ión amonio).
- 13.- Reacciones de los aniones: sulfuro, sulfito, tiosulfato, carbonato, cianuro, nitrito e hipoclorito. (Primera división de aniones).
- 14.- Reacciones de los aniones: sulfato, cromato, silicato, fluoruro, arsenito, arseniato, fosfato, borato, oxalato y tartrato. (Segunda división de aniones).

A.R.

//.