

PROGRAMA

- 1.- Análisis químico cualitativo: su finalidad. Relaciones con el análisis cuantitativo y otras disciplinas químicas. Breve reseña histórica de su desarrollo. Su estado actual, tendencias evolutivas. 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.
- 2.- Soluto y solución. Precipitación y precipitado. Distintas maneras de expresar la concentración de soluciones: molares, normales y empíricas. - Soluciones iónicas, moleculares y coloidales. Inconvenientes que las sustancias en estado coloidal presentan en análisis y manera de evitarlos.
- Separaciones de estado, especialmente sólidos de líquidos. Decantación, filtración y centrifugación. Medios filtrantes. Partición o distribución; empleo de solventes inmiscibles.
- Teoría del lavado de precipitados.
- 3.- Resumen de los aspectos principales de la teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius. Factores que influyen en la ionización: sustancia, solvente, concentración y temperatura. Ionización y reactividad química; reacciones iónicas y reacciones moleculares.
- Conceptos modernos sobre el estado de los electrolitos fuertes en solución. Relación entre actividad, concentración y factor o coeficiente de actividad. Fuerza iónica. Ejemplos sencillos.
- 4.- Equilibrio químico y ley de acción de masa. Ácidos y bases débiles. Constante de ionización  $K_i$  y fuerza de ácidos y bases. Relación entre grado de ionización y concentración en los electrolitos débiles.
- Ionización de ácidos polibásicos; caso de los ácidos sulfídrico, carbónico y fosfórico. Efecto de ión común sobre la ionización de ácidos y bases débiles: variación de esta propiedad. Regulación de la concentración de ión sulfuro de una solución de ácido sulfídrico, y de los aniones de electrolitos débiles en general. Problemas.
- 5.- Ácidos y bases: definiciones según Bronsted y Lowry. - Reacciones protolíticas. Ión hidronio. - El agua como ácido y base débil; su ionización. Producto iónico del agua. Expresión de la acidez real de las soluciones. Concentración de ión hidrógeno; concepto de pH y pOH.
- Indicadores. Condiciones que deben reunir y teorías acerca de su modo de actuar. Indicadores más comunes: fenolftaleína, heliotrina, tornasol, azul de bromotimol.

- 6.- Hidrólisis; distintos casos. Factores que la determinan. Cálculo del grado de hidrólisis y de la ( $H^+$ ) de la solución. Como se modifica la hidrólisis. Casos de hidrólisis de importancia para el análisis químico. Problemas.
- 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 y estabilidad relativa de los mismos. Estudio de los tipos más comunes de iones complejos: amoniacales, sulfurados, cianurados, hidroxilados, etc. Complejos orgánicos; quelatos. Utilización de los iones complejos en análisis.
- 7.- Equilibrio químico heterogéneo y precipitación. Producto de solubilidad. Deducción de este principio. Expresión de la constante para distintos tipos de electrolitos poco solubles. Utilidad del principio para interpretar fenómenos de precipitación y solubilización. Sus limitaciones. Problemas.
- Disminución de solubilidad por efecto de ión común; aplicación en análisis. Aumento de solubilidad. Efecto salino.
- Condiciones ideales de precipitación; precipitados gelatinosos y cristalinos. - Adsorción. Impurificación de precipitados; fenómenos de coprecipitación y postprecipitación. - Purificación de precipitados; lavado, digestión, reprecipitación.
- 8.- Fenómenos de oxido-reducción. Concepto de oxidación y reducción. Fuerza relativa de oxidantes y reductores. Potencial normal de oxidación. - Electrodo de hidrógeno. - Ajuste de las ecuaciones redox por el método del ión electrón. Constantes de equilibrio de reacciones redox. Problemas.
- Modo de actuar de los principales agentes oxidantes y reductores empleados en análisis.
- 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. Recatívos 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.
- 10.- Segunda división de cationes: precipitables por hidrógeno sulfurado en solución clorhídrica 0,3 normal. Cationes plomo, mercurio, bismuto, cobre, cadmio, antimonio, arsénico y estaño. Reacciones y separación.
- Teoría de la precipitación y solubilización de los sulfuros metálicos. Influencia de la ( $H^+$ ) 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 eliminarlos. Ensayos por vía térmica. Métodos especiales para recono-

cer pequeñas cantidades de arsénico y antimonio.

Posibilidad de una sistemática sin el empleo de hidrógeno sulfurado.

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; cómo se investigan y eliminan. Caso especial del ácido fosfórico.

Reacciones de los cationes de esta división y separación. Trivalentes y divalentes. Anfóteros y no anfóteros.

Nociones sobre anfoterismo; carácter general de esta propiedad. Principales hidróxidos y sulfuros anfóteros. Punto isoeléctrico.

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. Búsqueda del ión amonio y eliminación.

Empleo del espectroscopio en análisis cualitativo para el reconocimiento de elementos y compuestos. Espectros de emisión y absorción.

13.- Caracteres analíticos de los principales elementos poco comunes: Volframio, molibdeno, oro, platino, selenio, vanadio, titanio, uranio, torio, circonio, cerio, y berilio.

14.- 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) propiedad de dar productos volátiles; b) de dar sales insolubles; c) de ser oxidantes, reductores o indiferentes. Nociones acerca de marchas de medios ácidos y de medios alcalinos. Resumen de la marcha de Dobbins-Ljungd. Marcha de Engelde: características principales de sus cuatro divisiones.

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

16.- Segunda división de aniones: Precipitables por una solución bárica-cálcica en medio neutro. Sulfátos, cromatos, fluoruros, fosfatos, arsenitos, arseniatos, boratos, silicatos, oxalatos y tartratos. Reacciones. Casos especiales de separación.

*G.R.*

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, percloratos, cloratos y acetatos. Reacciones.

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: evaporação; acción de los álcalis fuertes, del carbonato 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.-Preparación de perlas de bórax y de 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.

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

Métodos por vía húmeda: con ácido sulfúrico concentrado, con mezcla de ácidos fluohídrico 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 reducida con cianuro de potasio. Sulfato ácido de potasio o de sodio.- 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.

20.- 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.-Edic. de 1945 y 1949.

Curtman L.J.

Introduction to Semimicro Qualitative Chemical Analysis.-Macmillan, New York, 1947.

Vogel A.I.

Química Analítica Cualitativa.  
Kapelusz, Buenos Aires, 1956.

*A.R.*

- 5.
- Hall W.T. Química Analítica.-Análisis Cualitativo.  
Edit. UTEHA.-México, 1948
- Feigl F. Análisis Cualitativo mediante reacciones a  
la gota. Aplicaciones inorgánicas y orgánicas.  
Madrid, 1949.
- Charlot G. Teoría y Método nuevos de Química Analítica  
Cualitativa.-Aguilar, Madrid, 1954.
- Dobbins J.T. Semimicro Qualitative Analysis.  
Wiley & Sons.-New York, 1947
- Hammet L .P. Solutions of Electrolytes. With particular appli-  
cations to Qualitative Analysis.  
McGraw-Hill Book C.-New York, 1936.
- Babor y  
Macalpine. Como resolver problemas numéricos en análisis  
cualitativo.-Marín, Barcelona, 1946.
- Engelder C.J. Calculations of Qualitative Analysis.  
Wiley & Sons.-New York, 1933.
- 

*G.R.*

6.

60

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

TRABAJOS PRACTICOS

Cada alumno deberá realizar como mínimo veinte trabajos prácticos, correspondientes a las partes del programa teórico que abarcan los temas 1,2 y 8 a 20. Durante el último mes del término 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 fin 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 mereza 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 puedan requerírseles por las disposiciones en vigor.

-----



## QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA.

Nómina de trabajos prácticos a realizarse durante el término 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 los cationes plomo, plata y mercurioso.- Separación y reconocimiento.(Primera división de cationes).
- 7.- Reacciones de los cationes mercúrico, cobre, bismuto y cadmio. Separación y reconocimiento, con inclusión del plomo. (Segunda división de cationes, grupo del cobre).
- 8.- Reacciones de los iones derivados del arsénico, antimonio y estaño. Separación y reconocimiento.(Segunda división de cationes, grupo del estaño).
- 9)- Reacciones de los cationes 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).(Cuarto 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)
- 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. (Cuarto división de aniones).

*J.R.*

- 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 ejecución de la marcha normal (incompatibilidades).
- 19.- Ensayos preliminares por vía húmeda y por vía térmica: acción del ácido sulfúrico diluido y concentrado; observación de llamas coloreadas; calentamiento en tubo cerrado; preparación de perlas de bórax y de sal de fósforo.
- 20.- Análisis de una aleación.
- 21.- Análisis de una muestra sólida de carácter salino para cationes y aniones. Ejemplos: mezcla de sales; pigmentos de pintura; cenizas; minerales, rocas.
- 22.- Reacciones de reconocimiento de elementos poco comunes.
- 
- 