

1960

54

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
Y NATURALES

1 Cuatrimestre 1960

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

- 1 .- Análisis químico cualitativo: su finalidad. Relación 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 substancias en estado coloidal presentan en análisis y maneras de evitarlos. Separaciones de estado, especialmente sólidos de líquidos. Decantación, filtración y centrifugación. Medios filtrantes. Partición o distribución: empleo de solventes inmiscibles. Teoría de lavado de precipitados.
- 3 .- Resumen de los aspectos principales de la teoría de la dissociación electrolítica de Arrhenius. Factores que influyen en la ionización: substancia, 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. Ionización de ácidos monobásicos y polibásicos; casos de los ácidos acético, sulfídrico, carbónico y fosfórico. Efecto de ión común sobre la ionización de ácidos y bases débiles. 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. Soluciones reguladoras de la concentración de ión hidrógeno. Composición y modo de actuar. Poder regulador. Aplicación de estas soluciones en análisis. Problemas. Indicadores. Condiciones que deben reunir y teorías acerca de su modo de actuar. Indicadores más comunes: Fenolftaleína, heliantina, tornasol, azul de bromotámol.

- 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
- 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 posprecipitación. Purificación de precipitados; lavado, digestión reprecipitación.
- 8 .- Fenómenos de óxido reducción. Concepto de oxidación y reducción. Fuerza relativa de oxidantes y reductores. Potencial normal de oxidación. Electrodo de hidrógeno. Ajuste de las reacciones redox por el método de 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. Reactivos generales de estas y sus características.
- La primera división de cationes: precipitables por ácido clorhídrico diluido.
- Cationes plomo, plata y mercurioso. Reacciones y separación. Otras substancias 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 estadio. 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, HNO<sub>3</sub> 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 eliminación. Ensayos por vía térmica. Métodos especiales para reconocer 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, cinc, manganeso, níquel y cobalto. Presencia de substancias incompatibles con la marcha normal; como 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. Busqueda del ión aminio 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, corio y berilio.
- 14.- Investigación sistemática de aniones. Relación entre el carácter cationico o anionico 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-I jung. Marcha de Engelder: 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, sulfitos, tiosulfatos, carbonatos, nitritos e hipocloritos. Reacciones. Casos especiales de separación.
- 16.- Segunda división de aniones. Precipitables por una solución bárica - cálcica en medio neutro. Sulfatos, cromatos, fluoruros, fosfatos, arsenitos, arseniatos, boratos, sísilicatos, oxalatos y tartaratos. Reacciones. Casos especiales de separación.
- 17.- Tercera división de aniones. Precipitables por nitrato de plata en medio nítridiluido. Cloruros, bromuros, ioduros, ferrocianuros y tiociana. 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 substancias en solución: evaporación; acción de los alcalis 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 aniones oxidantes y aniones reductores.
- Ensayos por vía térmica. Llama del gas y zonas de reacción. Coloración de llama. Calentamiento en tubo cerrado. Preparación de perlas de borax y de sal de forfuro 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 substancias poco solubles. Métodos por vía húmeda: con ácido sulfúrico concentrado, con mezcla de ácidos fluorhídrico y sulfídrico; con solución de carbonato de sodio.
- Métodos por vía térmica. Disgregantes alcalinos y ácidos. Carbonato de sodio, carbonato de potasio y mezcla de estos con agentes oxidantes o sulfurantes. Disgregación reductora con cloruro 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.

C . E . D . Q .