

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA

- 1960
54
- 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 .- Solute 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 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 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. 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 heterogeneo 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 periodico 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, mercurioso, 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, HNO₃ 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. Tri-valentes y divalentes. Anfóteros y no anfóteros.
Nociones sobre anfoterismo; caracter 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, corio y berilio.
- 14.- Investigación sistemática de aniones. Relación entre el caracter catiónico o aniónico de un elemento y su posición en el sistema periódico. Relación entre valencia y caracter 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 bórico - cálcica en medio neutro. Sulfatos, cromatos, fluoruros, fosfatos, arsenitos, arseniatos, boratos, silicatos, 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 sulfhídrico; 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 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 exámen de : aleaciones, minerales, rocas y tierras, cenizas, escorias, pigmentos minerales, mezclas salinas, etc.