Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

# Estudio cualitativo de aniones en base a la solubilidad de las sales de plomo

Del Riccio, Luis María

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Del Riccio, Luis María. (1962). Estudio cualitativo de aniones en base a la solubilidad de las sales de plomo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1143_DelRiccio.pdf

Cita tipo Chicago:
Del Riccio, Luis María. "Estudio cualitativo de aniones en base a la solubilidad de las sales de plomo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1143_DelRiccio.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

**Dirección:** Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

**Contacto:** digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

-0-

1143

# ESTUDIO CUALITATIVO DE ANIONES EN BASE A LA SOLUBILIDAD DE LAS SALES DE PLOMO

Luis María Del Riccio

Resumen de Tesis presentada para optar al
Título de Doctor en Química (Plan 1953)
Orientación Química Biológica

- Año 1962 -

R de Tesis: 1143

FCEyN-BA.

# "ESTUDIO CUALITATIVO DE ANIONES EN BASE A LA SOLUBILIDAD DE LAS SALES DE PLOMO"

Se pretende demostrar con este trabajo, que puede llegarse a un estudio sistemático de los principales aniones que aparecen en los ensayos analíticos, basándose en la solubilidad de las sales de plomo en ciertos solventes de fácil utilización.

Las marchas de aniones usan como reacciones las de las sales de calcio, bario y plata para precipitarlos. Algunos han usado parcialmente las de plomo. Las marchas más conocidas en nuestro país son las de Engelder y Dobbins. El primero agrega la propiedad de formar gases en medio ácido para su primera división, y luego emplea calcio, bario y plata. Dobbins comienza por calcio en medio débilmente alcalino como reactivo para evitar interreacciones de aniones, y luego emplea bario, cadmio o zinc, y plata.

Nosotros hemos usado como reactivo inicial de precipitación $(NO_3)_2Pb$, apenas alcalino por acción del $NH_4$ (llevando a justa turbidez por las mismas reacciones que Dobbins); sin embargo, es imposible como veremos evitar algunas interferencias, por ejemplo, $SO_3^{=}$ y $CrO_4^{=}$. Nuestro enfoque es distinto: al precipitar inicialmente, muchas interreacciones son "congeladas" por estabilización y separación (el ferricianuro oxidante, queda soluble). Las separaciones ulteriores son muy sencillas, fáciles de interpretar y realizar, siempre por solubilización de lo precipitado, y no a la inversa como es habitual.

Nuestro <u>trabajo experimental</u> consistió en lo siguiente: se eligieron dos reactivos para dividir los aniones en cuatro grupos: uno de ellos muy común, el agua, utilizada a temperatura normal, y calentada a 60°/70°, que permite agrupar los aniones en un primer y segundo grupo. El otro reactivo, acetato de amonio, tiene la propiedad de solubilizar a ciertas sales de plomo: con él formamos el ter-

cer grupo. Todas las sales que quedan insolubles en estos tres grupos pasan a formar el cuarto,-grupo de los insolubles-. Ya conocíamos la solubilidad de algunas de las sales de plomo, de manera que pudimos hacer una primera clasificación, por lo tanto nuestro trabajo consistió en qué grupo de los cuatro propuestos ubicaríamos el resto de los aniones. Así, una vez obtenida la sal de plomo, la sometíamos a los distintos ensayos de solubilidad, hasta dejarla ubicada en el grupo pertinente. De esta manera tuvimos la clasificación de todos los aniones en los cuatro grupos propuestos. El paso siguiente consistió en comprobar, si esa forma de encasillar las sales de plomo funcionaba como marcha analítica cualitativa para identificar los distintos aniones, por medio de reacciones comunes.

Realización de la marcha general con todos los aniones estudiados:

Disolver todas las sales de los aniones a identificar, que se hallaban en forma de sales de potasio, sodio o amonio según el caso, de acuerdo a la concentración deseada (realizamos ensayos de la marcha con una concentración que iba desde 1 mg/ml hasta 5 mg/ml del anión), y luego agregar gota a gota el reactivo precipitante ya preparado: $(NO_3)_2Pb$ llevado con $HONH_4$ (1:10) hasta justa turbidez, hasta total precipitación de las sales de plomo.

Después de separar dicho precipitado, comenzamos a estudiar cada grupo, guardando el líquido sobrenadante.

GRUPO I: Agregar a todas las sales de plomo, 5 ml de agua fría, agitar con una varilla, luego centrifugar y unir el líquido al reservado anteriormente. Dividir en cinco porciones alícuotas e investigar:

Anión nitrito:

Reacción con tiourea: acidificar con HCl (el precipitado que se forma desprecíarlo) y sobre el filtrado agregar 0,5 g de tiourea, calentar, y el $SOn^-$ que se forma reconocerlo con hierro. Puede confirmarse con el reactivo de von Ilosva.

Anión ferricianuro:

Reacción con sulfato ferroso: a la solución ligeramente ácida, de

FCEyN-BA


una de las porciones separadas previamente, agregar solución saturada de sulfato ferroso, y se obtiene una coloración azul, debida al azul de Turnbull.

Puede confirmarse con la reacción de la bencidina o la dimetilglioxima ferrosa.

Anión acetato:

Formación de este etílico o amílico: sobre una de las porciones que separamos -previa separación del plomo- agregar 1 ml de $H_2SO_4$ conc. y 0,5 ml de alcohol etílico. Calentar suavemente y reconocer el olor del acetato de etilo. Esta reacción efectuarla con un blanco comparativo.

Anión clorato:

Reducción a cloruro: a unos 2 ml de solución con los aniones del primer grupo, agregar 1 ml de $HNO_3$ al medio y luego 1 ml de sol. saturada de $SO_4Fe$ (recién preparada). Llevar a ebullición y luego filtrar. En el filtrado reconocer $Cl^-$ con $NO_3Ag$.(Los percloratos sólo se reducen en medio alcalino).

Anión perclorato:

Reducción con manganeso: esta es la mejor reacción que encontramos para identificar perclorato en presencia de clorato: a una de las porciones alícuotas, acidificar con $H_2SO_4$, separar el $SO_4Pb$ precipitado, y en el líquido agregar ácido sulfuroso. Eliminar el resto de éste, por ebullición y precipitar el $Cl^-$ (que se formó por reducción del clorato) con $SO_4Ag_2$, cuyo exceso se precipita con solución de carbonato de sodio, hasta que el líquido sea ligeramente alcalino. Filtrar, añadir 3 - 4 gotas de solución de $(NO_3)_2Mn$ al 5%, llevar a sequedad; calcinar y luego tratar con 2 - 3 ml de agua. Centrifugar, acidular con $HNO_3$, e investigar $Cl^-$ con nitrato de plata. Este $Cl^-$ corresponde a la reducción de perclorato.

GRUPO II: El resto del precipitado, luego de separado el primer grupo, tratarlo con 5 ml de agua, poner al B.M., agitar constantemente con una varilla. Centrifugar, y en caliente decantar. Repetir la o-

peración, unir con el líquido anterior, y manteniendo a B.M. a unos 60°, investigar:

Anión tiocianato:

Sobre 2 ml de solución, echar clorhídrico hasta acidificar, separar el precipitado que se forma, y sobre el líquido sobrenadante agregar solución de $Cl_3Fe$: da la coloración roja del complejo tiocianato férrico. Hacer más visible extrayendo con acetato de etilo.

Aniones cloruro, bromuro, ioduro y tiocianato:

A unos 2 ml de la solución de este grupo, se lo acidifica con $HNO_3$ (1:4), separar el precipitado que se forma, y luego agregar al líquido $NO_3Ag$ en solución, hasta completa precipitación. Centrifugar, lavar con unas gotas de $HNO_3$ de igual concentración al precipitado obtenido, que luego se separa en dos porciones. En la primera, investigar los halógenos de la siguiente forma: poner dicha porción en un crisol de porcelana, y calentar suavemente para expulsar el tiocianato; cuando se halla en sequedad, llevar a calcinación. Los tres halogenuros de plata tratarlos con 2 ml. de $H_2SO_4$ (1:4) y zinc, y en el líquido investigar:

Anión ioduro: neutralizar todo el líquido con NaOH y luego llevar a ligera acidez acética y luego agregar solución de nitrito de sodio al 10%, observándose la coloración del iodo, que hay que extraer con cuatro porciones de acetato de etilo. En la parte acuosa separada, investigar:

Anión bromuro: Agregar lentamente solución de $MnO_4K$ al 1% que oxida el 2 $Br^-$ $Br_2$, que se extrae con acetato de etilo; en la capa acuosa investigar:

Anión cloruro: agregar $NO_3Ag$ gota a gota hasta no más precipitación, y luego comprobar que el precipitado es soluble en $NH_3$.

Anión tiocianato: la segunda porción se disuelve con amoníaco, filtrar, hacer burbujear sulfhídrico, centrifugar y despreciar el precipitado de $SAg_2$, acidificar con clorhídrico concentrado, calentar hasta expulsar todo el sulfhídrico, enfriar y agregar una solución levemente clorhídrica de sulfato ferroso, para evitar la interferen-

cia del ioduro, luego acetato de etilo, agitar y unas gotas de $Cl_3Fe$. En la capa del solvente aparece la coloración roja característica del tiocianato férrico, no interferida por el iodo.

GRUPO III: Al precipitado restante de las sales de plomo, una vez separado los dos grupos anteriores, se lo trata con 5 ml de acetato de amonio al 15 % en medio acético al 1%. Calentar al B.M. a unos 50°, con agitación. Luego de 10 minutos de este tratamiento, centrifugar, decantar el líquido sobrenadante en un tubo de ensayos. Tratar nuevamente el precipitado con otros 5 ml de acetato de amonio y calentar al B.M. a unos 60° siempre con agitación y después de 10 minutos, centrifugar y transferir el líquido al mismo tubo anterior. Guardar el precipitado para el cuarto grupo. El líquido mantenerlo en B.M. para que no cristalice el oxalato de amonio.

En la solución de acetato de amonio, procedemos a investigar, dividido en porciones alícuotas, los siguientes aniones:

Anión sulfato:

Sobre un ml de solución, agregar 4 a 5 gotas de HCl dil. notándose la formación de un precipitado debido al S (pues existe $S_2O_3Pb$) y algo de sulfato de plomo o alguna otra sal insoluble de Pb, por lo tanto conviene agregar un exceso de acetato de amonio, y luego filtrar, y sobre la solución límpida agregar, solución de $(NO_3)_2Ba$, hasta no más precipitación (hay que asegurarse la eliminación total del $S_2O_3^{=}$) Centrifugar, lavar con agua clorhídrica, y luego con agua destilada por tres o cuatro veces. Secar el precipitado, y fundir sobre carbón con $CO_3Na_2$, formándose $SNa_2$. Extraer con agua y reconocer azufre con nitroprusiato: coloración púrpura.

Anión tiosulfato:

A un ml. de solución, agregar 5 ó 6 gotas de HCl conc. notándose al agitar fuertemente el tubo, el clásico olor al anhídrido sulfuroso desprendido, y un enturbiamiento en la solución, debido al azufre que se forma.

Esta reacción siempre nos ha dado buen resultado, desde 1 mg/ml hasta

5 mg/ml de $S_2O_3^{=}$ en la solución, pues no hay $SO_3^{=}$ ni $S^{=}$.

Anión borato:

Unos dos ml. de solución con aniones del tercer grupo, se evaporan con unas 4 gotas de HONa al 5% en un vidrio de reloj. Raspar el residuo con una varilla de vidrio y transferirlo a una cápsula en donde se le agrega alcohol metílico y ácido sulfúrico, y luego inflamar. La llama que se produce tiene unos bordes verdes muy nítidos, debido a la formación de éster borato de metilo.

Cuando la concentración del borato es de 1 mg/ml, la coloración es tan fugaz que quizás no se haga perceptible. En este caso conviene evaporar unos tres ml. de solución previamente, y el color verde se hará más visible.

Anión carbonato:

A unos 2 ml. de la solución del tercer grupo, agregar unas gotas de $H_2O_2$ para evitar el desprendimiento del $SO_2$ del $S_2O_3^{=}$ que interfiere en la reacción, y luego agregar un exceso de $H_2SO_4$ dil. El gas que se desprende hacerlo burbujear en agua de cal, y se produce de inmediato un enturbiamiento debido a la formación de $CO_3Ca$.

Cuando la concentración es de 1 mg/ml, hay que ayudar con calor el desprendimiento del gas y una buena agitación.

Anión cianuro:

En un vidrio de reloj, poner a evaporar al B.M., una gota de polisulfuro de amonio y una gota de la solución con los aniones del tercer grupo. Cuando se forma el anillo de azufre en derredor del líquido agregar 2 gotas de HCl diluído y dos gotas de $Cl_3Fe$ al 3% obteniéndose de inmediato una coloración rojiza característica.

A pesar de ser esta reacción muy específica para el anión que tratamos cuando teníamos una concentración de 1 mg/ml la reacción no daba los resultados deseados, quizás debido a que el $CN^{-}$ con la acides acética del reactivo desaparezca como HCN. En concentraciones de 3 y 5 mg/ml ~~mm~~ siempre se obtiene resultados positivos, pero ya con 2 mg/ml no siempre fué así.

Anión oxalato:

De acuerdo a lo dicho cuando estudiamos el tercer grupo en particular se disuelve en acetato de amonio en caliente, efectuando por lo menos dos lavados. Por ello en concentraciones de 1 ó 2 mg/ml de oxalato, se disuelve completamente en este tercer grupo; pero en concentraciones de 3 a 5 mg/ml siempre hallamos vestigios en el cuarto grupo de insolubles. Entonces de acuerdo a lo que antecede, en el tercer grupo hacemos la siguiente reacción:

A unos dos ml. de la solución con los aniones del grupo de solubles en acetato de amonio, calentar a unos 40°/50° y acidificar con unas gotas de acético. Agregar 5 ó 6 gotas de acetato de calcio N, y continuar calentando y agitando constantemente. El precipitado blanco, cristalino que se forma, se separa centrifugándolo para luego lavarlo varias veces con agua caliente para evitar la presencia de reductores. Tomar parte del precipitado, y ponerlo en un microtubo, y agregarle resorcina, calentando luego en B.M., y apareciendo un límpido color azul, como ya lo indicamos al tratarlo en particular.

Anión cromato:

Cuando la concentración de este anión es de 3 ó 5 mg/ml, parte del cromato de plomo se disuelve en acetato de amonio caliente, y por lo tanto notamos la presencia de dicho anión en este grupo. Cuando la concentración es de 1 ó 2 mg/ml la reacción de $CrO_4^{=}$ es dudosa en el tercer grupo. La reacción que utilizamos para comprobar su presencia la describimos en el grupo siguiente, pero la aplicamos en la misma forma aquí.

GRUPO IV: El precipitado con el resto de las sales de plomo que han quedado insolubles, se lava, se pasa a un tubo de ensayo y se trata con unos 6 a 7 ml. de HONa 6N, agitando con una varilla de vidrio para disolver todas las sales de plomo, quedando únicamente insoluble el $SPb$. Centrifugar, separar el líquido para los otros aniones, y el precipitado luego de buen lavado para quitarle alcalinidad, se lo somete a la investigación de:

Anión sulfuro:

Lo principal es que el SPb que se separa esté bien lavado para eliminar restos de HONa, y luego se agrega HCl al medio, notándose de inmediato el olor clásico del ácido sulfhídrico que se desprende. Calentar, poner en la boca del tubo un papel de filtro humedecido en acetato de plomo, que se ennegrece por la formación de sulfuro de plomo negro.

La solución alcalina con el resto de las sales de plomo correspondientes a este grupo, se divide en porciones alícuotas para investigar cada uno de los aniones por separado, o formar pequeños grupos para su mejor investigación:

Anión fluoruro:

A medio ml. de dicha solución llevar a medio ligeramente acético, filtrar si se forma precipitado, y luego sobre el filtrado agregar solución de acetato de calcio formándose un precipitado de sales de calcio. Centrifugar y lavar con agua caliente. Este precipitado pasarlo con un poco de sílice y 5 ó 6 gotas de $H_2SO_4$ conc. y calentar suavemente poniendo en la boca del tubo una varilla con una gota de $H_2O$ produciéndose un enturbiamiento debido al $F_4Si$ que se desprende y forma sílice por hidrólisis. Haciendo el ensayo con el precipitado obtenido y el ácido solamente no se produce enturbiamiento. Cuando la concentración es de 1 ó 2 mg/ml, la reacción no es tan nítida.

Anión tartrato:

A un ml. de solución alcalina puesta en un microtubo, se agrega ácido clorhídrico hasta punto neutro, y luego se lleva hasta ligera acidez con acético, se centrifuga para separar el precipitado que se forma, y al líquido sobrenadante una vez separado, agregar 2 gotas de solución saturada recién preparada de sulfato ferroso, y luego 3 gotas de $H_2O_2$ 10 vol., agitar y por último añadir un exceso de sol. de HONa 2N, notándose la aparición de un color violeta muy nítido.

Anión cromato:

A medio ml. de la solución alcalina, agregar un exceso de $H_2SO_4$

(1:3). Centrifugar y separar el precipitado que se forma, y luego enfriar el líquido y agregar 2 ml. de acetato de etilo, e igual cantidad de $H_2O_2$ 10 vol. Agitar vigorosamente y aparece un color azul, debido al ácido percrómico que se forma.

De acuerdo con lo dicho al tratar el grupo anterior, parte del $CrO_4Pb$ se disuelve en acetato de amonio, por lo tanto puede ser reconocido en ambos grupos. Cuando la concentración del anión es de 1 mg/ml, el reconocimiento del mismo se hace problemático. Esto debemos anotarlo como uno de los inconvenientes que se nos presentó en esta marcha cualitativa de aniones.

<u>Anión ferrocianuro:</u>

A un ml. de la solución alcalina del cuarto grupo se la acidifica ligeramente con acético. Centrifugar para separar el precipitado que se forma, y luego tomar unas tres gotas del líquido y ponerlas en placa de toque. Agregar dos gotas de solución de cloruro férrico al 5%, agitar con una varilla y ver como se forma un precipitado de color azul: es el ferrocianuro férrico. En concentraciones menores se obtiene una coloración azul o de resultados negativos.

<u>Anión sulfito:</u>

A un ml. de solución alcalina con los aniones del cuarto grupo, agregar 0,5 ml de $H_2O_2$, precipitando $PbO_2$. Centrifugar y sobre el líquido sobrenadante acidificar con $HNO_3$ y agregar gotas de solución de $(NO_3)_2Ba$ en caliente, agitando hasta total precipitación. Centrifugar, lavar el precipitado varias veces y reconocer el $SO_4Ba$ formado reduciendo a $S^{=}$ y detectando éste con nitroprusiato.

Como el sulfuro ha sido separado, y el sulfato y tiosulfato no pertenecen a este grupo, la reacción resulta específica para el $SO_3^{=}$, aunque ciertas veces con concentración de 1 mg/ml, nos dió negativa.

<u>Anión silicato:</u>

En crisol de platino se pone 0,5 ml de la solución que estamos tratando, con unos pocos cristales de FNa y añadir 2 gotas de $H_2SO_4$ conc. y tapar el crisol con papel celofán, del que cuelga una gota de solución de HONa. Calentar unos 5 minutos suavemente, y luego colocar

FCEYN-BA



la gota en un microtubo, una gota de $HNO_3$ y 2 ó 3 gotas de solución nítrica de molibdato de amonio: calentar suavemente y un color amarillo que aparece indica la existencia de silicato, por el $F_4Si$ volátil que se ha formado. La reacción descripta en estas condiciones resulta específica para silicato en nuestra marcha.

Aniones arseniato y fosfato:

De la solución alcalina del cuarto grupo, agregada $H_2O_2$, y separado el Pb como $PbO_2$ por centrifugación, se toma de 1 a 2 ml. y se lleva a neutralidad con $H_2SO_4$, y agregar luego solución magnesiana, frotando las paredes con una varilla, dejando en reposo unos minutos, para completar la precipitación. Centrifugar, y disolver el precipitado con HCl, y se agrega IK (para reducir el $AsO_4^{\equiv} \rightarrow AsO_2^{-}$), y se hace burbujear $SH_2$, obteniéndose un precipitado amarillo de $S_3As_2$. Filtrar y en el filtrado eliminar el resto de $SH_2$ por ebullición; dejar enfriar, agregar $OHNH_4$ hasta exceso, y precipitar fosfato amónico magnésico blanco. Se lava con agua, agregar solución de $NO_3Ag$, y se forma $PO_4Ag_3$ amarillo.

En este grupo también se puede operar así: una vez separado el SPb, agregar agua oxigenada sobre la solución alcalina, hasta que precipite el plomo como bióxido, centrifugar, y ya en la solución se oxida el ferrocianuro y sulfito a ferricianuro y sulfato respectivamente, y toda la solución llevarla a una ligera acidez acética. Luego separar en porciones alícuotas e investigar los distintos aniones en la forma descripta anteriormente.

FCEyN-BA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

-0-

# ESTUDIO CUALITATIVO DE ANIONES EN RELACIÓN A LA SOLUBILIDAD DE LAS SALES DE PLOMO

Luis María Del Riccio

Tesis presentada para optar al
Título de Doctor en Química
(Plan 1953)
Orientación Química Biológica

TESIS 11 ª 3

- Año 1962 -

## AGRADECIMIENTO

Agradezco muy especialmente a los directores y personal del Laboratorio A.P.A. donde realicé la primera parte de esta tesis; al Dr.Ruspini y a todo el personal de la cátedra de Química Analítica Cualitativa que me permitieron completar este trabajo.

Dejo para el final el agradecimiento a quien propuso y dirigió el tema: Dr.A.H.Guerrero, que con sus consejos y experiencia hizo posible lo que a continuación sigue.

L.M.D.R.

FCEyN-BA

## INTRODUCCION

Es propósito de este trabajo, demostrar que se puede realizar en forma sencilla, una marcha eficiente de aniones basada en la solubilidad de las sales de plomo. Es ya conocido, por antecedentes bibliográficos publicados desde hace unos años en nuestra Facultad, que es un hecho muy importante en Química Analítica, la solubilidad de las sales de plomo en acetatos alcalinos. Aprovechando esto, más la solubilidad de ciertas sales de dicho catión en un reactivo tan importante como cómodo para trabajar, el agua, surgió la posibilidad de ubicar la mayoría de los aniones en grupos definidos, para luego identificarlos.

Esto es, esquemáticamente, lo que se propuso realizar a quien escribe. En otras palabras, este trabajo, es uno de los corolarios, de los estudios dirigidos anteriormente por el Dr.Guerrero, sobre las sales de plomo. De la utilidad analítica, y la importancia que pudiera tener esta tesis, la juzgará el lector una vez leídas las páginas siguientes.

Noviembre 1962

L. M. D. R.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Las marchas de aniones usan como reacciones las de las sales de $Ca^{++}$, $Ba^{++}$ y $Ag^{+}$, para precipitarlos. Algunos han usado parcialmente las de plomo. Las marchas más conocidas en nuestro país son las de Engelder y Dobbins. Engelder agrega la propiedad de formar gases en medio ácido para su primera división, y luego emplea $Ca^{++}$, $Ba^{++}$ y $Ag^{+}$. Dobbins comienza por $Ca^{++}$ en medio débilmente alcalino como reactivo para evitar interreacciones de aniones y luego emplea $Ba^{++}$, $Cd^{++}$(o $Zn^{++}$), y $Ag^{+}$.

Nosotros hemos usado como reactivo inicial de precipitación $(NO_3)_2Pb$ apenas alcalino por acción del $HONH_4$ (llevado a justa turbidez) por las mismas razones que Dobbins; sin embargo, es imposible como veremos evitar algunas interferencias: $SO_3^{=}$ y $CrO_4^{=}$ por ejemplo. Nuestro enfoque es distinto: al precipitar inicialmente, muchas interreacciones son "congeladas" por estabilización y separación (el ferricianuro, oxidante, queda soluble). Las separaciones ulteriores son muy sencillas, fáciles de interpretar y realizar, siempre por solubilización de lo precipitado, y no a la inversa como es habitual.

La idea de realizar esta marcha de aniones, surgió de la propiedad que tienen ciertas sales de plomo de ser más solubles en soluciones acuosas de acetatos alcalinos, que en agua, lo cual viene estudiándose desde el año 1872 hasta nuestros días. Dicha propiedad tiene una importancia analítica fundamental, que nos impulsó a utilizarla, como base para clasificar los aniones en una nueva marcha cualitativa.

Para explicar este aumento de solubilidad de las sales de plomo en acetatos alcalinos, existen dos teorías:

a) admitiendo la formación de acetato de plomo. Esta sal en soluciones acuosas está poco ionizada, y su ionización se reduciría aún más por la existencia de iones acetatos en el medio. La ecuación representativa es:

$$X_2Pb + 2\ CH_3COO^- \rightleftharpoons 2\ X^- + (CH_3COO)_2Pb$$

b) por formación de iones complejos, según la siguiente ecuación:

$$X_2Pb + n\ CH_3COO^- \rightleftharpoons 2\ X^- + \left[(CH_3COO)_nPb\right]^m \qquad m=2-n$$

Se ha explicado el comportamiento con una u otra teoría, según la sal de plomo estudiada, pero debe incluirse un tercer camino que resulta de los dos anteriores, y es que la modificación de la solubilidad sea debida a la formación de acetato de plomo no ionizado y de iones complejos simultáneamente:

c)

$$X_2Pb + 2\ CH_3COO^- \rightleftharpoons 2\ X^- + (CH_3COO)_2Pb$$

$$(CH_3COO)_2Pb + m\ CH_3COO^- \rightleftharpoons \left[(CH_3COO)_nPb\right]^m$$

De acuerdo a los trabajos de Calarco, Sambucetti y Blanco, (1)(2) y (3),(1a) y(2a), podemos dar como probado, que efectivamente la formación de acetato de plomo constituye la etapa inicial, y luego se produce un estado de equilibrio respecto a los complejos, que depende de la concentración de acetato, que actúa como ión común.

De las sales de plomo cuya solubilidad en acetatos alcalinos fueron estudiadas, y que sirven a nuestros propósitos de clasificar los aniones en uno de los grupos propuestos vamos a enumerar someramente los trabajos bibliográficos consultados.

La sustancia más estudiada es quizás el sulfato de plomo. Su solubilidad se incrementa con el agregado de acetato de amonio; es tanto más soluble, cuanto mayor es la concentración de acetato, como vemos en la tabla adjunta (4)

| $CH_3COONH_4$ g/l | $SO_4Pb$ g/l | Relación |
|---|---|---|
| — | 0.0041 | 1 |
| 7.96 | 0.636 | 15.5 |
| 15.91 | 0.37 | 33.4 |
| 31.70 | 3.04 | 74.1 |
| 53.40 | 5.0 | 136.6 |
| 106.8 | 16.8 | 409.8 |

De las soluciones de sulfato de plomo en acetato de amonio y acetato de potasio, se separaron los compuestos: $SO_4(NH_4)_2 \cdot SO_4Pb$ y $SO_4Pb \cdot SO_4K_2$. En acetato de sodio no se halló precipitado alguno. J.J. Fox (5) supuso la formación de acetato de plomo no ionizado; afirmó que cuando la concentración del mismo es mayor de 3N, se separa una fase sólida cuya composición resultó correspondiente a la fórmula:

$$SO_4Pb \cdot SO_4(NH_4)_2$$

y con el acetato de potasio ocurrió análogamente:

$$SO_4Pb \cdot SO_4K_2$$

y a su vez demostró, según lo afirmado anteriormente, que con acetato de sodio no se obtiene ningún precipitado. Analizada la solución, que se halla en equilibrio con la fase sólida en los dos primeros casos, fué imposible reconocer $SO_4^{=}$. Por el contrario, para el caso del acetato de sodio la solución contiene $SO_4^{=}$, en concentración correspondiente a la cantidad disuelta de sulfato de plomo.

Esta diferencia es debida además, a la mayor solubilidad del $SO_4Na_2$ que el $SO_4K_2$, en soluciones que contienen los acetatos de sus respectivos cationes, por lo tanto las soluciones de sulfato de plomo en acetato de sodio, no están saturadas respecto del sulfato de sodio a lo que se debe que no precipite la sal doble.

Por otra parte si se electroliza una solución de $SO_4Pb$ en $CH_3COONH_4$, no se encuentra plomo, ni en el cátodo ni en el ánodo,

de lo que se ha inferido que dicho elemento no se encuentra al estado iónico. De acuerdo con esto, Noyes (6) supuso que la solubilidad de la sal de plomo se debe a la formación de un compuesto poco ionizado, según la siguiente interpretación:

$$SO_4Pb + 2\ CH_3COONH_4 \rightleftharpoons SO_4(NH_4)_2 + (CH_3COO)_2Pb$$

Se puede explicar la formación de la sal doble, mencionada anteriormente, admitiendo que el sulfato de amonio reacciona con el exceso de sulfato de plomo de la solución saturada, y precipita el compuesto cristalino: $SO_4Pb \cdot SO_4(NH_4)_2$.

Otra interpretación acepta, aparte de la poca disociación del $(CH_3COO)_2Pb$, la formación de iones complejos. Entre los varios admitidos, se pueden citar los siguientes:

$$\left[(CH_3COO)Pb\right]^+ \quad (7) \qquad \left[(CH_3COO)_3Pb\right]^- \quad (8)$$

$$\left[(CH_3COO)_4Pb\right]^=$$

$$\left[(CH_3COO)_4Pb\right]^= \rightleftharpoons \left[(CH_3COO)_3Pb\right]^- + \left[(CH_3COO)Pb\right]^+$$

$$Pk_4 = 0,5$$

$$Pk_3 + Pk_2 = 0,2$$

$$Pk_1 = 1,2 \quad 2,2 \quad 2,4 \qquad (9)$$

Para concluir con la sal de plomo más estudiada, diremos que se ha tratado de explicar el fenómeno de su solubilidad, atribuyéndolo a un efecto de actividad. Así se puede calcular cual es el aumento de solubilidad del $SO_4Pb$, a una misma temperatura, en soluciones de distinta concentración de un electrolito univalente, teniendo en cuenta la variación de la fuerza iónica. Efectuado los cálculos para el sistema $SO_4Pb - CH_3COONH_4$, se concluye que los valores así hallados, están por debajo de los datos experimentales, significando que además del efecto de actividad, existen otros factores que provocan la solubilidad de la sal de plomo.

Otro grupo de sustancias que han sido estudiadas desde el

punto de vista de su comportamiento en soluciones de acetatos alcalinos, es el de los halogenuros de plomo. De las soluciones de $I_2Pb$ en acetatos, se han separado varias sales dobles, como por ejemplo:

$$(CH_3COO - Pb - I)_2 . CH_3COOK . 3\ H_2O \quad (10)$$

$$CH_3COO - Pb - I . CH_3COONa . 5\ H_2O$$

$$CH_3COO - Pb - I . CH_3COONH_4 \quad (11)$$

$$CH_3COO - Pb - I . CH_3COOK$$

En los estudios efectuados últimamente (1 y 1a), se hallaron para el $Cl_2Pb$, $Br_2Pb$ y el $I_2Pb$ en soluciones de acetato de amonio, las siguientes fórmulas, de compuestos aislables:

$$(Cl_2Pb) . ClNH_4 \qquad (CH_3COO - Pb - Br)_2 . BrNH_4$$

$$(CH_3COO)_2Pb . 2\ INH_4$$

Las consideraciones efectuadas para el sulfato de plomo, pueden aplicarse para explicar el comportamiento de los halogenuros.

También se estudió la solubilidad del $(IO_3)_2Pb$ en soluciones de acetato de amonio de distinta concentración. De acuerdo a la hipótesis ya vista, que la disolución de la sal de plomo se debe a la formación del ión complejo $Pb(CH_3COO)^{2-n}$, se llega, con aplicación de los conceptos termodinámicos, a determinar el valor de n; resulta así que n = 1 y la probable estructura del ión soluble resulta en el caso del iodato.

$$\left[Pb\ (CH_3COO)\right]^+ \quad (12)$$

Consideraremos las aplicaciones analíticas conocidas, basadas en la referida propiedad de algunas sales de plomo. Trataremos:

I) Cómo se separa el plomo de otros cationes, y

II) Cómo se separa e identifica aniones cuyas sales de plomo son solubles, de otros que no lo son.

I) a) La solubilidad del $SO_4Pb$ en acetato de amonio dió lugar a un gran número de variantes analíticas: el precipita-

do de sulfuros del grupo analítico del SCu (segunda división de la marcha clásica de cationes) se trata con $HNO_3$ 3N, y la parte soluble se lleva a humos sulfúricos. El precipitado blanco de sulfato de plomo, se separa disolviendo en acetato de amonio 3 N, se acidifica con acético y se reconoce el plomo con cromato de potasio. Puede precipitarse también el sulfato de bismutilo junto con el sulfato de plomo, y ambos se solubilizan en acetato de amonio, pero el precipitado amarillo que da el primero es soluble en acético (13).

b) Desde el punto de vista cuantitativo, el $SO_4Pb$ se puede separar de otros insolubles, disolviéndolo en caliente en acetato de amonio al 33%, con 1% de acético. En el filtrado se determina plomo por el método del cromato, aplicando un factor gravimétrico empírico (14).

c) Aprovechando la misma propiedad se puede separar el plomo y, el bario, llevando ambos al estado de sulfatos, y disolviéndolos en acetato de amonio. La solución que contiene Pb, Ca y Ba se trata con $H_2SO_4$ 1:1, se lleva a humos sulfúricos, se diluye y filtra; en el filtrado pasa la totalidad del Pb y Ca, y parte del Ba, pues el $SO_4Ba$ es algo soluble en acetato. Para completar la separación se ajusta el pH, y se hace pasar $SH_2$, separándose el plomo como sulfuro de plomo, mientras que el filtrado contiene todo el calcio de la muestra y el resto del bario (15).

d) De la misma forma se puede separar el $SO_4Pb$ del ácido silícico y del $SO_4Ca$ (siempre que la relación Pb/Ca sea inferior a 0,5) (16).

e) Existe un método cualitativo para separar el Pb del Tl, basado en la propiedad del $I_2Pb$ de ser soluble en acetato de amonio, en tanto el ITl no lo es (17); continuado por un trabajo que trata de la determinación cuantitativa de Tl en

Pb (18).

f) En la primera división de cationes, cuando el Pb es precipitado como $Cl_2Pb$, de acuerdo a la marcha clásica cualitativa, se lo separa por disolución en agua caliente. Pero aprovechando que dicha sal es soluble en acetato de amonio - acético en frío, se ha propuesto el siguiente método semicuantitativo perteneciente a Wilson: del precipitado de los cloruros, de los elementos de esta división, se extrae el $Cl_2Pb$, con acetato de amonio en medio acético en frío, y en el filtrado se reconoce el Pb con cromato de potasio (19).

III) a) Se estudió la posibilidad de separar el ferricianuro, ferrocianuro y tiocianato, por medio de sus sales de plomo, ya que el ferrocianuro de plomo es muy poco soluble en acetato de amonio mientras que el tiocianato se solubiliza, y como el ferricianuro es soluble en agua, resulta un buen método de separación de estos tres aniones (20).

b) En la tesis de C.J.Sambucetti (2), se resolvió el problema de la titulación del $S_2O_3^{=}$, en el tiosulfato de plomo (ya que esta sal es insoluble en agua y se descompone por los ácidos). El trabajo propuesto es el siguiente: disuelve el $S_2O_3Pb$ en acetato de amonio, y de la solución resultante, se puede efectuar directamente la titulación iodométrica.

## Antecedentes de utilización de sales de plomo en marchas analíticas

La investigación cualitativa en forma de marcha analítica, en que se hace intervenir una sal de plomo, se debe a Böttger, que sigue la forma de análisis más generalizada: investigación de aniones y luego el reconocimiento de cationes. El método que propone es el siguiente (21):

La muestra problema se hierve con un exceso de carbonato de sodio, precipitando los cationes que hubiera como carbonatos insolubles, y los aniones pasan a sal sódica soluble.

Ejemplo: M = metal divalente

$$SO_4M + CO_3Na_2 = CO_3M + SO_4Na_2$$

Se centrifuga y el líquido sobrenadante se divide en dos porciones: en una de ellas se hacen los ensayos preliminares y se investiga $NO_2^-$ y $NO_3^-$ (con $SO_4H_2$ y $SO_4Fe$). A la otra porción se la neutraliza con nítrico, se hierve brevemente (para expulsar el bicarbonato) y luego con OHNa se lleva a neutralidad al papel de tornasol. Sobre esta solución neutra se efectúa la investigación de aniones, tratándola con tres reactivos: $Cl_2Ba$, $(CH_3COO)_2Pb$ y $NO_3Ag$, obteniéndose de esta manera precipitados, que de acuerdo a su comportamiento con ácidos ó $OHNH_4$ se los puede clasificar en cinco grupos diferentes:

<u>Grupo I</u>: $SO_4^=$, $SiF_6^=$: precipitados con $Cl_2Ba$ y con $(CH_3COO)_2Pb$ pero no con $NO_3Ag$. Los precipitados son poco solubles en HCl 2N ó $HNO_3$ 2N especialmente los de plomo.

<u>Grupo II</u>: $F^-$, $C_2O_4^=$, $CrO_4^=$, $Cr_2O_7$, $SO_3^=$, $S_2O_3^=$: dan precipitados con los tres reactivos (el $F^-$ no lo hace con el $NO_3Ag$) que se disuelven en HCl 2N ó $HNO_3$ 2N, pero no en ácido acético.

<u>Grupo III</u>: $PO_4^{\equiv}$, $AsO_4^=$, $AsO_3^=$, $BO_2^-$, $CO_3^=$, $C_4H_4O_6^=$: dan pre-

cipitados con los tres reactivos aunque menos insolubles, que se disuelven también en acético.

Grupo IV: $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $Fe(CN)_6^{\equiv}$, $Fe(CN)_6^{\equiv}$, $ClO^-$, $SCN^-$, $S^=$. No precipitan con $Cl_2Ba$. Los precipitados argénticos no se disuelven en $HNO_3$ 2N, pero sí -excepto IAg y $Fe(CN)_6Ag$ - en $OHNH_4$.

Grupo V: $NO_3^-$, $NO_2^-$, $CH_3COO^-$ y $ClO_3^-$: en concentraciones usuales estos aniones no precipitan con los reactivos utilizados. Por lo tanto hay que realizar reacciones específicas, en caso que se haya comprobado su ausencia en los ensayos preliminares.

Reconocimiento de los diferentes grupos: Los grupos I y IV se reconocen por la insolubilidad de los precipitados de Ba y Ag en HCl 2 N ó $HNO_3$ 2 N (en volúmenes iguales de muestra, a los ácidos mencionados). Para el reconocimiento de los grupos II y III sirven de mucho los ensayos preliminares. Es característico para algunos aniones del grupo II ($F^-$, $C_2O_4^=$ y $SO_3^=$) el hecho de que su disolución neutra con agua de cal (a veces sólo en caliente) da un precipitado blanco que no se disuelve al agregar una pequeña cantidad de acético, mientras que los precipitados cálcicos del grupo III se disuelven fácilmente.

Para reconocer los aniones del tercer grupo, se comprueba si la solución en presencia de nítrico da con molibdato de amonio precipitado amarillo, indica fosfato y arseniato. Si, acidulando, da precipitado con $SH_2$, existen arseniato y/o arsenito. Si la sustancia sólida o residuo de evaporación, da coloración parda al calentarla con $SO_4H_2$, indica tartratos. Boratos, silicatos y carbonatos se deducen de los ensayos preliminares.

## Sales de plomo cuya solubilidad se conoce, y que sirve para su posterior ubicación en los distintos grupos de la marcha propuesta.

Los cuatro grupos en que proponemos clasificar los aniones de acuerdo a la solubilidad de las sales de plomo son:

Grupo I : Solubles en agua fría

Grupo II : Solubles en agua caliente

Grupo III: Solubles en acetato de amonio

Grupo IV : Insolubles en los tres grupos anteriores

Basándonos en esta clasificación, y con la solubilidad de las sales de plomo que ya han sido estudiadas, podemos hacer un primer cuadro que es el siguiente:

| Grupos propuestos | Sales de plomo |
|---|---|
| Sol. en agua fría | $(NO_3)_2Pb$, $(CH_3COO)_2Pb$, $Fe(CN)_6{}_2Pb_3$ $(ClO_4)_2Pb$, $(NO_2)_2Pb$ |
| Sol. en agua caliente | $Cl_2Pb$, $Br_2Pb$, $I_2Pb$, $(SCN)_2Pb$ |
| Sol. en acetato de amonio | $SO_4Pb$, $S_2O_3Pb$, $C_2O_4Pb$ |
| Insolubles en agua fría, cal. y acet. amonio. | $SPb$, $CrO_4Pb$, $Fe(CN)_6Pb_2$ |

Faltaba estudiar para nuestros fines, las sales de los siguientes aniones: clorato $(ClO_3)_2Pb$; cianuro $(CN)_2Pb$; borato $(BO_2)_2Pb$; carbonato $(CO_3)_2Pb$; fosfato $(PO_4)_2Pb_3$; fluoruro $F_2Pb$; arsenito $(AsO_2)_2Pb$; arseniato $(AsO_4)_2Pb_3$; sulfito $SO_3Pb$; tartrato $C_4H_4O_6Pb$; silicato $SiO_3Pb$, y otros aniones menos comunes que no agregaremos en nuestra marcha: hipoclorito, molibdato, vanadato, wolframato, metafosfato, pirofosfato, fosfito, etc.

## PARTE EXPERIMENTAL I

### Obtención de la sal de plomo y ensayo de solubilidad para ubicarla dentro del grupo correspondiente propuesto.-

Método general: Obtuvimos cada una de las sales de plomo, que necesitamos estudiar para conocer su solubilidad y ubicarlos en los cuatro grupos que dividimos la marcha analítica que proponemos, tratando la solución de una sal alcalina del anión en estudio, con una solución de nitrato de plomo. Luego de precipitada la sal de plomo deseada, se centrifuga y se lava intensivamente, para evitar la presencia de cualquier anión extraño. Posteriormente efectuamos los ensayos de solubilidad de cada sal preparada, en concentraciones crecientes del anión desde 1 mg/ml hasta 5 mg/ml, para ubicarlo dentro de los cuatro grupos propuestos.

Para el ensayo de solubilidad en acetato de amonio preparamos la solución de la siguiente manera: 7,5 g. de acetato de amonio en 50 ml. de agua destilada y 0,2 ml. de acético glacial. Luego agregamos la sal de plomo desde 1 mg/ml hasta 5 mg/ml, en anión. Algunas veces fué necesario hacer el ensayo en baño maría. Cuando tuvimos necesidad de variar este método lo consignaremos al tratarse cada anión en particular. La presencia de acético ayuda a la solubilización de sales de aniones de ácidos gaseosos ($CO_3^{=}$).

$CO_3Pb$ : Obtención:

Se preparó tratando una solución al 20% de $CO_3(NH_4)_2$ en frío, con una solución de la misma concentración de $(NO_3)_2Pb$ (si la concentración de la sal de plomo es baja, precipita el carbonato básico).

$$CO_3(NH_4)_2 + (NO_3)_2Pb \longrightarrow CO_3Pb + 2\ NO_3NH_4$$

Ensayo de solubilidad:

en agua fría: insoluble

en agua cal.: insoluble

en acet.amon.: soluble

Por lo tanto ubicamos al carbonato de plomo, dentro del tercer grupo que hemos propuesto.

$(NO_2)_2Pb$ : Obtención: (22)

Esta sal la obtuvimos mezclando en proporciones equivalentes, soluciones de $Cl_2Pb$ y $NO_2Ag$ a 35° agitando constantemente. Se filtra el ClAg, y el filtrado se concentra por enfriamiento y evaporación sobre ácido sulfúrico. Obtuvimos cristales amarillos a los que se atribuye la fórmula: $(NO_2)_2Pb,H_2O$; pero cuando existe en solución tiene la fórmula: $(NO_2)_2Pb$ , $(OH)_2Pb$ de color amarillo, en la que se reconoce el anión $NO_2^-$.

Ensayo de solubilidad:

en agua fría: muy soluble

Por ello lo ubicamos en el primer grupo propuesto.

$C_4H_4O_6Pb$: Obtención: (22)

Lo obtuvimos a partir de una solución concentrada de ácido tártrico, tratándola en frío, con una solución saturada de nitrato de plomo:

$$C_4O_6H_6 + (NO_3)_2Pb \longrightarrow 2\ HNO_3 + C_4O_6H_4Pb$$

(En soluciones diluídas se obtiene un precipitado amorfo de tartrato básico de plomo). Se lava varias veces el precipitado obtenido, hasta reacción negativa de $NO_3^-$, y se pone a secar en estufa a 60°.

Ensayo de solubilidad:

en agua fría: insoluble

en agua cal.: insoluble

en acet.amo.: insoluble

Por lo tanto lo ubicamos en el cuarto grupo.-

$(CN)_2Pb$ : Obtención:

Lo preparamos tratando una solución con-

centrada de cianuro de potasio, con una solución saturada de nitrato de plomo, obteniéndose un precipitado, que no es del todo cristalino, pues siempre se forma algo de cianuro básico de plomo.

Ensayo de solubilidad:

en agua fría: insoluble

en agua cal.: insoluble

en acet.amon.: soluble

Este anión se encuentra ubicado, en esta forma, en el tercer grupo de los cuatro que hemos propuesto.

$(PO_4)_2Pb_3$ : Obtención: (23)

Lo obtuvimos de la siguiente forma: agregando a un exceso de solución de acetato de plomo, pequeñas cantidades de solución acética de $PO_4HNa_2$, en constante agitación y a una temperatura de 100°. Se filtró, lavó y secamos en estufa a 60°.

Ensayo de solubilidad:

en agua fría: insoluble

en agua cal.: insoluble

en acet.amon.: insoluble

De acuerdo a este ensayo, ubicamos al anión $PO_4^{\equiv}$ en el cuarto grupo.

$(AsO_4)_2Pb_3$ : Obtención: (24)

Preparamos esta sal (poderoso veneno), agregando una solución de acetato de plomo, sobre una solución de arseniato de sodio, hasta que haya un exceso de $Pb^{++}$ en la solución. Dejamos sedimentar, filtramos, lavamos y dejamos secar a baja temperatura.

Ensayo de solubilidad:

en agua fría: insoluble

en agua cal.: insoluble

en acet.amon.: insoluble

Por lo tanto, ubicamos al $AsO_4^{\equiv}$ en el cuarto grupo de nuestra clasificación.

$(AsO_2)_2Pb$ : Obtención: (25)

Primeramente preparamos una solución saturada caliente de óxido arsenioso en $NH_3$ diluído al medio, que vamos echando sobre una solución de $(NO_3)_2Pb$ neutra, con agitación apareciendo al poco tiempo el arsenito de plomo, como prismas microscópicos. Filtramos, lavamos y ponemos a secar a baja temperatura.

Ensayo de solubilidad:

en agua fría: insoluble

en agua cal.: insoluble

en acet.amon.: insoluble

También ubicamos a esta sal, en el cuarto grupo de la clasificación propuesta.

## Discusión de los resultados de solubilidad

Podemos ahora, con las sales de plomo cuyas solubilidades acabamos de estudiar, y con las que ya conocíamos, agrupar los aniones en un cuadro común, obteniendo de esta forma un

### CUADRO DE SOLUBILIDADES

| sales de plomo | agua fría | agua caliente | acetato amonio (15%) |
|---|---|---|---|
| nitrato | S | | |
| acetato | S | | |
| perclorato | S | | |
| ferricianuro | S | | |
| clorato | S | | |
| nitrito | S | | |
| cloruro | I | S | |
| bromuro | I | S | |
| ioduro (1) | I | S | |
| tiocianato | I | S | |
| sulfato | I | I | S |
| tiosulfato | I | I | S |
| borato | I | I | S |
| carbonato | I | I | S |
| cianuro | I | I | S |
| oxalato (2) | I | I | S |
| cromato (3) | I | I | poco S |
| sulfuro | I | I | I |
| ferrocianuro | I | I | I |
| fluoruro | I | I | I |
| arsenito | I | I | I |
| arseniato | I | I | I |
| fosfato | I | I | I |
| tartrato | I | I | I |
| sulfito | I | I | I |
| silicato | I | I | I |
| cromato (3) | I | I | casi I |

Aclaraciones del cuadro de solubilidades:

(1): ioduro: en ciertas concentraciones, no es totalmente soluble en agua caliente, por lo tanto aparece también en el tercer grupo, soluble en acetato de amonio.

(2): oxalato: aunque el de plomo es soluble, precipita el oxalato de amonio, que se disuelve con sucesivos lavados con acetato de amonio en caliente, totalmente.

(3): cromato: la sal de plomo de este anión, es algo soluble en acetato de amonio por lo tanto aparece también en el tercer grupo.

Cuando estudiemos la marcha propuesta, daremos los detalles cuantitativos de estos tres aniones, que nos presentaron problemas similares de identificación.

De acuerdo al cuadro de solubilidades anterior, y teniendo presente las aclaraciones posteriores, ubicamos las sales de plomo, en cuatro grupos, que son los que proponemos. Nuestra próxima tarea consistirá en estudiar cada grupo por separado, confirmar estos grupos, e identificar cada anión, para luego llegar a una marcha general cualitativa, como nos habíamos propuesto al principio de este trabajo.

Los cuatro grupos referidos, son en resumen los siguientes:

## SALES DE PLOMO

| | | | |
|---|---|---|---|
| GRUPO I : | SOLUBLES EN AGUA FRIA | | |
| | $NO_3^-$ | $NO_2^-$ | $ClO_4^-$ |
| | $CH_3COO^-$ | $Fe(CN)_6^{\equiv}$ | $ClO_3^-$ |
| GRUPO II: | SOLUBLES EN AGUA CALIENTE | | |
| | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ |
| | | $SCN^-$ | |
| GRUPO III: | SOLUBLES EN ACETATO DE AMONIO | | |
| | $SO_4^=$ | $CO_3^=$ | $S_2O_3^=$ |
| | $BO_2^-$ | $CN^-$ | $C_2O_4^=$ |
| | $(I^-)$ | $(CrO_4^=)$ | |
| GRUPO IV: | INSOLUBLES EN LOS REACTIVOS ANTERIORES | | |
| | $S^=$ | $F^-$ | $PO_4^{\equiv}$ |
| | $AsO_2^-$ | $Fe(CN)_6^{\equiv}$ | $CrO_4^=$ |
| | $C_4O_6H_4^=$ | $SiO_3^=$ | $AsO_4^{\equiv}$ |
| | | $SO_3^=$ | |

## PARTE EXPERIMENTAL II

### Estudio y reconocimiento de los aniones, en cada uno de los grupos en que proponemos separarlos.

Para confirmar la clasificación anterior, debemos demostrar la presencia de cada anión en el grupo que lo hemos ubicado, por medio de reacciones de identificación comunes en la química analítica cualitativa. Nuestra tarea consistió en lo siguiente: tomamos las sales de plomo de los aniones de cada grupo y las disolvimos en los reactivos ya enunciados: Grupo I, en agua fría; Grupo II, en agua caliente; Grupo III, en acetato de amonio, y en el Grupo IV, insolubles en los tres reactivos anteriores.

Para efectuar los reconocimientos, hicimos las reacciones con concentraciones del anión desde 5 mg./ml. de solución; con 3 mg/ml, 2 mg/ml y hasta 1 mg/ml. Cuando estudiemos cada anión en particular, señalaremos los inconvenientes que se presentaron según la concentración presente. Todo lo relacionado con esta parte experimental, lo hemos realizado en tubos de vidrio común, o de centrífuga, según las necesidades. Las drogas y reactivos que hemos utilizado son de pureza analítica. Cuando usamos algun reactivo que preparemos especialmente, lo consignaremos en el lugar que corresponda.

Hechas las consideraciones de carácter general, comenzaremos el estudio de las reacciones utilizadas para cada anión en particular, separados en los grupos anteriormente citados.

## GRUPO I

**Anión nitrato:**

a) Sal ferrosa en medio ácido (24): 1 ml. de ácido sulfúrico concentrado con igual volumen de solución saturada de sulfato ferroso, recién preparada; luego con el tubo inclinado se agrega por las paredes la solución problema, y un anillo pardo negruzco que se forma en la superficie de separación de ambas capas, indica la presencia de $NO_3^-$.

Interferencia: en este grupo se encuentra el $NO_2^-$. Hay que separarlo hirviendo la solución con $SO_4(NH_4)_2$ o con urea.

b) Al ó Zn y solución de HONa (formación de amoníaco): se hierve la solución de todas las sales de plomo del primer grupo, entre las que se encuentra $NO_3^-$, con polvo de Zn, Al o aleación de Devarda, desprendiéndose en esta forma $NH_3$, que se reconoce por su olor característico o con papel de nitrato mercurioso. La ecuación correspondiente es:

$$NO_3Na + 4\ Zn + 7\ HONa = NH_3 + 4\ ZnO_2Na_2 + 2\ H_2O$$

Interferencias: deben expulsarse los iones amonio que existieran, hirviendo con solución de HONa, previo el agregado del metal. Los nitritos que dan reacción similar, hay que eliminarlos con azida sódica en medio ácido (o en la forma indicada más arriba). También interfieren otros compuestos de nitrógeno, como el $CN^-$, $SCN^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$ y $Fe(CN)_6^{3-}$, que pueden eliminarse, tratando la solución acuosa con exceso de $SO_4Ag_2$ (libre de nitratos) calentando a unos 60°, agitando vigorosamente durante unos minutos, y luego filtrando o centrifugando las sales de plata. El resto de este catión se elimina agregando exceso de solución de HONa y filtrando el precipitado de $OAg_2$. El filtrado se concentra, y se efectúa la reacción con Zn, Al o Devarda.

Nota: La investigación de $NO_2^-$, debe efectuarse previo el agregado del reactivo precipitante de los aniones, que es $(NO_3)_2Pb$; de-

bido a ello es que hicimos con tanto cuidado la separación de las interferencias, ya que este anión hay que investigarlo fuera de la marcha propuesta.

Anión nitrito:

a) Ioduro en medio ácido: a la solución que tiene nitrito, se le agrega una solución de ioduro de potasio, y luego acidificando con sulfúrico diluído o acético: aparece una coloración amarillo-rojiza del iodo desprendido. Si agitamos la solución con cloroformo, el solvente adquiere color violeta-rojizo.

La reacción se produce de acuerdo a la ecuación:

$$2\ KI + 2\ HNO_2 + 2\ CH_3COOH = 2\ CH_3COOK + I_2 + 2\ NO + H_2O$$

También se puede utilizar almidón para reconocer el $I_2$.

Interferencia: molestan los oxidantes en general, y en especial en este primer grupo el $Fe(CN)_6^{\equiv}$. Por lo tanto si usamos esta reacción hay que separarlo.

b) Tiourea: aunque es una reacción poco utilizada para reconocimiento de nitrito, da muy buenos resultados. La tiourea reacciona con el ácido nitroso formando $N_2$ y ácido tiociánico, que posteriormente reconocemos. La ecuación de la reacción es la siguiente:

$$HNO_2 + SC(NH_2)_2 \longrightarrow N_2 + HCNS + 2\ H_2O$$

Interferencias: el $SCN^-$ y $I^-$ molestarían, pero ambos se encuentran en el segundo grupo. En caso de reacciones directas, y que estuvieran dichos aniones, se los elimina con exceso de $SO_4Ag_2$ sólido, o solución diluída de $NO_3Ag$, antes de agregar el acético y la tiourea.

La reacción la realizamos en la siguiente forma: a la solución conteniendo $NO_2^-$, levemente acidulada con acético, se le agrega unos cristales de tiourea, produciéndose de inmediato un desprendimiento gaseoso, reconociéndose el $SCN^-$ con ión $Fe^{+++}$.

c) Von Ilosva: esta reacción tan sensible del anión nitrito, la efectuamos a la gota en placa de toque: una gota de la solución que contiene $NO_2^-$, se acidifica con acético y se agrega una gota de

ácido sulfanílico y una gota de $\alpha$-naftilamina, apareciendo la clásica coloración roja.

Nota: esta reacción por ser tan específica y sensible, la realizamos como confirmatoria, y cuando la concentración del anión no excede de 1 mg/ml.

Anión ferricianuro:

a) Reacción con sulfato ferroso: a la solución en que investigamos ferricianuro, neutra o levemente ácida, se le agrega una solución recientemente preparada de sulfato ferroso saturada, y se obtiene un azul intenso de Azul de Turnbull, según la siguiente ecuación:

$$Fe(CN)_6Na_3 + SO_4Fe \longrightarrow [Fe(CN)_6]_2\ Fe_3 + SO_4Na_2$$

b) Reactivo bencidina: en una placa de toque pusimos una gota de la solución del primer grupo, y luego le agregamos una gota de solución de bencidina en acético 2N : dió un precipitado azul neto.

Interferencias: el plomo molesta, pero como dijimos anteriormente lo eliminamos antes de efectuar las reacciones de reconocimiento de cada grupo, hirviendo la solución obtenida con una solución de sulfato de sodio, separando el $SO_4Pb$ por filtración y efectuando sucesivas lavados con agua caliente para extraer todo el resto de aniones presentes. Los oxidantes dan la misma reacción, por lo tanto en este grupo debemos eliminar los $NO_2^-$ con los métodos ya tratados al referirnos al anión nitrato.
Los aniones $ClO_3^-$ y $ClO_4^-$, que también se encuentran en este primer grupo, los separamos reduciéndolos a $Cl^-$, y luego precipitando con nitrato de plata.

c) Dimetil glioxima ferrosa (27): (el reactivo lo preparamos, con una gota de solución de sulfato ferroso saturada, recién preparada, más 0,5 ml. de solución de dimetil glioxima al 1%, y diluímos con $NH_3$ al tercio y $ClNH_4$ al 10%,hasta obtener un color rojo)

Ponemos una gota de este reactivo en placa de toque, y le agregamos una gota de la solución en estudio: en presencia de ferricianuro el reactivo se decolora.

Esta reacción la utilizamos muy pocas veces, ya que es muy sensible a los oxidantes por lo tanto debemos eliminarlos, igual que en la reacción anterior, para hacerla específica.

Anión acetato:

a) Alcohol etílico en medio ácido: sobre la solución en que tenemos acetato, agregar 1 ml. de $H_2SO_4$ concentrado y 0,5 a 1 ml. de alcohol etílico. Calentar suavemente por unos minutos y reconocer el inconfundible olor a frutas del acetato de etilo, formado de acuerdo a esta reacción:

$$C_2H_5OH + C_2H_4O_2 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Otras veces utilizando alcohol amílico, se forma el éster correspondiente, cuyo aroma es de más fácil reconocimiento.

Siempre efectuamos un ensayo paralelo con un acetato conocido, y en otro tubo un ensayo en blanco para comparar mejor los olores.

Es recomendable utilizar el mínimo de alcohol.

b) Reacción con nitrato de lantano: se toma 0,5 ml. de la solución en que investigamos acetatos y se le añade 0,5 ml. de solución de nitrato de lantano: $(NO_3)_3La$ al 5 %. Luego añadimos 0,5 ml. de solución diluída de iodo y algunas gotas de $OHNH_4$ obteniéndose en presencia de acetatos una coloración azul cielo.

Interferencias: molestarían los sulfatos y fosfatos, que se los puede eliminar añadiendo solución de nitrato de bario, antes de efectuar la reacción. Nosotros no encontramos este problema ya que ambos aniones se hallan en otro grupo.(28)

Nota: por ser esta reacción muy sensible y de técnica algo delicada, la hemos utilizado únicamente para confirmar la presencia de acetatos, en caso de duda.

Anión clorato:

a) Reducción a cloruros: la hemos realizado de dos maneras diferen-

tes:

1) se agrega a la solución que ensayamos, 2 a 3 ml de $HNO_3$ diluído y unos pocos ml de formaldehido al 10%, luego se calienta a ebullición y se reconoce el $Cl^-$ con nitrato de plata. La ecuación correspondiente a la reducción que se produce es la que sigue:

$$ClO_3Na + 3\ HCHO \longrightarrow ClNa + 3\ HCO_2H$$

2) otro método que utilizamos es la reducción en medio alcalino con aleación de Devarda, y luego posterior reconocimiento del $Cl^-$.

<u>Nota</u>: debemos cuidar que ningun anión interfiera por precipitación con $Ag^+$. Incluso el acetato cuando hicimos los ensayos con una concentración del anión de 3 y 5 mg/ml, hubo de considerarse, pues daba una opalescencia de acetato de plata (que es soluble en agua caliente y ácido nítrico).

b) <u>Reacción con índigo</u>: A 1 ó 2 ml de la solución en estudio, se le añade solución saturada de índigo en ácido sulfúrico concentrado, hasta que tome color azul claro. Luego se agrega gota a gota solución de sulfito de sodio, y el color azul desaparece. (El $H_2SO_3$ formado, reacciona con el $ClO_3^-$, obteniéndose $Cl_2$ ó $ClO^-$, que a su vez oxidan al índigo decolorándolo).

Esta reacción es muy sensible, y además sirve para diferenciar $ClO_3^-$ de $ClO_4^-$, que se encuentra en este grupo, y que no decolora el índigo, por lo que esta reacción la usamos frecuentemente.

<u>Anión perclorato</u>:

a) <u>Reacción con sales de potasio</u>: a una porción de la solución que contiene los aniones del primer grupo, se le agrega solución de cloruro de potasio, obteniéndose primero una opalescencia y luego un precipitado de $ClO_4K$, de color blanco insoluble en alcohol etílico.

Esta reacción nos dió perfectamente con las sales de plomo solubles en agua fría, pertenecientes al primer grupo propuesto, y

la utilizamos comúnmente para detectar perclorato.

b) Reducción a cloruro: por ser una reacción más precisa que las sales de potasio, la empleamos con mayor seguridad así: a dos ml. de la solución del ler. grupo, acidificar con $H_2SO_4$ dil. -3 gotas- separar el $SO_4Pb$ que se forma, y en el líquido hacer burbujear por 2 minutos $SO_2$, para reducir todo el clorato presente. Calentar para expulsar el ácido sulfuroso formado, y precipitar el $Cl^-$ con solución de sulfato de plata, cuyo exceso a su vez se precipita con solución de carbonato de sodio, que se agrega hasta que el líquido sea ligeramente alcalino. Filtrar y añadir 4 gotas de solución de $(NO_3)_2Mn$ al 5%, se lleva a sequedad, se calcina y agregar luego 2 ó 3 ml. de agua. Centrifugar, acidular con 2 gotas de $HNO_3$ e investigar $Cl^-$, con nitrato de plata (29).

## GRUPO II

En este grupo, que comprende los aniones solubles en agua caliente: Cl, Br, I y $SCN^-$, nos resultó más práctico para su reconocimiento tratarlos en forma global - halogenuros y tiocianato -, como una pequeña marcha analítica. Además para confirmar su presencia, hemos reconocido un halogenuro en presencia del otro, con métodos de separación que han resultado muy satisfactorios, no sólo ahora al estudiar el grupo en particular, sino como veremos más adelante, al efectuar la marcha general con todos los aniones.

Aniones cloruro, bromuro, ioduro y tiocianato:

A unos 2 ml de la solución (separada luego de tratada unos minutos con agua caliente las sales de plomo correspondiente a este grupo) se la acidifica con $HNO_3$ (1:4), y luego agregamos $NO_3Ag$ hasta precipitación total. Centrifugar y lavar con unas gotas de nítrico (de igual concentración) el precipitado, que luego se separa en dos porciones: En una de ellas investigamos halógenos, de la siguiente manera:

Dicha porción de precipitado, colocada en un crisol es calcinada

con llama muy suave, para destruir el tiocianato presente (venenoso). Los halogenuros de plata son tratados con 2 ml de $H_2SO_4$ (1:4) y Zn; se filtra o centrifuga y luego lo volvemos a lavar con sulfúrico, filtrar, y en el líquido investigamos:

<u>ioduro</u>: neutralizando todo el líquido con HONa y después llevado a medio acético, agregar solución de nitrito de sodio al 10%, observándose la inmediata coloración del iodo, que extrajimos en 3 ó 4 veces con acetato de etilo. En la parte acuosa, una vez extraído todo el iodo, se investiga:

<u>bromuro</u>: agregando solución al 1% de permanganato de potasio, que oxida el bromuro a $Br_2$, que a su vez es extraído con varias veces 1 ml del solvente anterior. Una vez extraído todo el bromo, se comprueba en la capa acuosa restante, la existencia de:

<u>cloruro</u>: agregando $NO_3Ag$, y confirmando si el precipitado obtenido se disuelve en amoníaco.

Reconocidos los halogenuros, en la otra porción del precipitado se investiga:

<u>tiocianato</u>: tratando dicho precipitado con amoníaco, y luego haciendo burbujear $SH_2$, centrifugamos y despreciamos el precipitado de $SAg_2$, acidificamos luego el líquido con HCl conc., calentamos para expulsar el $SH_2$, y después de dejar enfriar se le agrega para eliminar la interferencia del ioduro, una solución saturada levemente clorhídrica de $SO_4Fe$, luego un poco de éter, agitando, y dos gotas de $Cl_3Fe$. En la capa del solvente orgánico, aparece la coloración roja característica.

Aparte de este reconocimiento que ha dado muy buen resultado para el segundo grupo de aniones de la marcha analítica que proponemos, hemos efectuado reacciones individuales a los halogenuros - a cada uno en presencia de los otros - previa separación del $SCN^-$, de acuerdo a los ensayos que se detallan:

<u>Cloruro en presencia de bromuro y ioduro</u>:

I) las sales de plomo de los tres halogenuros solubles en agua caliente, son tratadas juntamente con dicromato de potasio y sul-

fúrico concentrado en un tubo de ensayos con tubo de desprendimiento, calentando suavemente, para que se desprenda $Cl_2CrO_2$, que se hace burbujear en una solución de HONa. En esta solución se investiga $CrO_4^{=}$, con difenil carbazida o con agua oxigenada. La reacción química que tiene lugar se expresa químicamente:

$$Cr_2O_7K_2 + 4\ H_2SO_4 + 2\ Cl_2Pb \longrightarrow 2\ Cl_2CrO_2 + 3\ H_2O + 2\ SO_4Pb + 2\ SO_4HK$$

$$Cl_2CrO_2 + 2\ HONa \longrightarrow CrO_4Na_2 + 2\ ClNa + 2\ H_2O$$

II) nuevamente las tres sales de plomo disueltas en agua caliente, en un tubo de ensayos, se agrega $NO_3Ag$, precipitando en esta forma los tres halogenuros de plata. Luego con solución de arsenito de sodio al 5 %, según la ecuación:

$$AsO_2Na + ClAg \longrightarrow AsO_2Ag + ClNa$$

Centrifugemos, y en el líquido sobrenadante investigamos $Cl^-$ que queda soluble con $NO_3Ag$ en medio nítrico. Los resultados que obtuvimos fueron buenos, pues el bromuro y el ioduro no son descompuestos por el arsenito.

Bromuro y ioduro en presencia de cloruro: (30)

Tomamos 3 ml de la solución de los tres halogenuros en agua caliente, le agregamos 2 gotas de agua de cloro y 3 ml de tetracloruro de carbono: se agita vigorosamente y el solvente toma el color violeta característico del $I_2$ liberado, producto de la oxidación de los ioduros presentes. Luego continuamos agregando agua de cloro hasta que desaparezca el color, ya que el iodo se oxida a iodato; luego de este instante en que aparece la solución incolora, al continuar agregando agua de cloro, aparece una coloración pardo rojiza del bromo desprendido, en el tetracloruro de carbono que utilizamos también para extraer el halógeno, proveniente de la oxidación de los bromuros presentes.

Cuando la concentración de los aniones es de 1 y hasta 2 mg/ml, esta última reacción dió resultados poco satisfactorios, por lo cual no la usamos frecuentemente.

## GRUPO III

Precipitadas las sales de plomo de los aniones correspondientes (sulfato, tiosulfato, carbonato, borato, cianuro y oxalato), se centrifuga, desechando el líquido sobrenadante, y al precipitado se le agrega acetato de amonio al 15% en medio de acético al 1% y se coloca el tubo de centrífuga al baño maría para ayudar a la disolución, y una vez conseguido esto, comenzamos los ensayos en la siguiente forma:

Anión sulfato:

a) Sol. de nitrato de bario: se acidifica la solución que contiene los aniones del tercer grupo, con clorhídrico diluído. El $S_2O_3^{=}$ presente se descompondrá precipitando S; algo de $SO_4Pb$ también precipitará, debido a lo cual conviene agregar un exceso de acetato de amonio, para una disolución completa; filtrar y en el filtrado, reconocemos el $SO_4^{=}$, agregando solución de bario al 10%, hasta no más precipitación. Centrifugar, lavar el precipitado con agua destilada varias veces y luego comprobar fundiendo este sulfato de bario, sobre carbón con carbonato de sodio, y formando sulfuro de sodio; se extrajo a éste con agua y en esa solución hicimos la reacción del sulfuro con nitroprusiato de sodio, recién preparado y obtuvimos la coloración púrpura característica.

b) Rodizonato de sodio: en una placa de toque una gota de solución de nitrato de bario y luego una gota de la solución de rodizonato de sodio, recien preparada; se obtuvo el color pardo rojizo característico; agregar después una gota de la solución con los aniones de la tercera división, el color desaparece, por la presencia de sulfato que de inmediato se combina con el bario para dar $SO_4Ba$.

Anión tiosulfato:

a) Acidificando la solución: una porción de la solución es acidificada suavemente con clorhídrico diluído, notando de inmedia-

to el olor característico del $SO_2$ desprendido, y un enturbiamiento en la solución debido al azufre que precipita. Esta reacción nos dió buen resultado con cualquier concentración del anión (de 5 a 1 mg/ml).

b) Cloruro férrico: se agrega a una parte de la tercera división (solubles en acetato de amonio), 2 ó 3 ml de solución al 5% de cloruro férrico y se obtiene una coloración violeta oscura, que al poco tiempo desaparece tornando la solución incolora. Esa coloración que aparece en forma fugaz, todavía no ha sido explicada satisfactoriamente; unos opinan que es tiosulfato férrico, en cambio otros creen que es debida a la formación del complejo que respondería supuestamente a la fórmula del anión siguiente: $[(S_2O_3)_2\ Fe]^-$.
Por otra parte no nos ha dado buenos resultados su extracción por solventes orgánicos, por lo que comúnmente hemos utilizado la reacción en medio acuoso ácido.

Anión borato:

a) Ester metílico: unos 3 ó 4 ml. de la solución que contiene los aniones del tercer grupo, fueron evaporados en un vidrio de reloj con unas gotas de HONa. El residuo obtenido, pasado a una cápsula con alcohol metílico y ácido sulfúrico, y luego inflamado produce una llama cuyos bordes verdes bien nítidos debido a la formación del ester: $B(OCH_3)_3$. Esta reacción dió muy buen resultado, con cualquier concentración de borato ensayada.

b) Solución alcohólica de cúrcuma (31): A unas 5 gotas de solución alcohólica de cúrcuma en una cápsula pequeña, añadir unas gotas de la solución del tercer grupo que contiene boratos, acidificar luego con acético y evaporar hasta sequedad en baño de agua. Se pone de manifiesto la presencia de boratos, pues queda un residuo pardo-rojizo muy característico, que vira al azul con HONa.

Anión carbonato:

a) Acido sulfúrico diluído: (Conviene previamente separar el plomo

tratando la solución que contiene los aniones del tercer grupo, con una solución concentrada de sulfato de sodio, ligeramente acidificada, y luego separando el precipitado de $SO_4Pb$ obtenido.) Sobre el filtrado o centrifugado, y previendo que la presencia de tiosulfato y el consecuente desprendimiento de $SO_2$ interfieren en la reacción, efectuamos ésta de la siguiente forma: a unos ml. del filtrado se le agrega 2 ó 3 ml. de $H_2O_2$, y luego calentar con $H_2SO_4$ diluído, acoplando previamente un tubo de desprendimiento en el tubo donde efectuamos la reacción, pues el $CO_2$ que se desprende se hace burbujear en agua de cal, produciéndose un enturbiamiento debido al carbonato de calcio formado. Con una concentración de 3 mg/ml. de $CO_3^{=}$ hasta 5 mg/ml. como el desprendimiento gaseoso es abundante, el agua de cal se vuelve límpida por la formación de bicarbonato soluble.

En algunos casos hemos utilizado en lugar del agua oxigenada, dicromato de potasio sólido, con idéntico resultado.

Por ser una reacción específica para carbonato en estas condiciones, no hemos efectuado para este anión ninguna otra.

Anión cianuro:

a) Formación del tiocianato férrico: efectuamos reacción a la gota en la siguiente forma: en un vidrio de reloj una gota de la solución de los aniones del tercer grupo, una gota de la solución de polisulfuro de amonio amarillo, y calentar suavemente sobre B.M., hasta que se forme un anillo de azufre en derredor del líquido. Agregar 2 gotas de ácido clorhídrico diluído y unas dos gotas de solución de cloruro férrico al 3%: obtuvimos la coloración rojiza característica.

b) Azul de Prusia: en un tubo de ensayos una parte de la solución en análisis y alcalinizar con HONa y luego solución de $SO_4Fe$ recién preparada; hervir, se deja enfriar y se neutraliza el exceso de hidróxido con clorhídrico; por último agregar solución de cloruro férrico: se obtiene un precipitado azul de ferrocia-

nuro férrico.

c) Reacción con sulfuro de cobre: en un papel de filtro colocar una gota de suspensión recién preparada de sulfuro de cobre, y luego agregar una gota de la solución del tercer grupo: el color negro del sulfuro de cobre desaparece.

Nota: por ser el cianuro un anión fácilmente descomponible en medio ácido (aunque nosotros tenemos 1 % en acético ya es suficiente) tuvimos que utilizar las tres reacciones para reconocerlo, no obstante ello en concentración de 1 mg/ml hubo ocasiones en que no pudimos demostrar nítidamente la presencia de cianuro en este tercer grupo.

Anión oxalato:

Cuando vimos la solubilidad de las distintas sales de plomo en el "cuadro de solubilidades", destacamos que el oxalato de plomo es soluble en acetato de amonio en medio acético al 1%, pero que luego precipitaba oxalato de amonio en forma de agujas blancas, que con sucesivos lavados con acetato de amonio en caliente se disolvía, y por lo tanto podemos incluir el anión de referencia en este tercer grupo. Cuando la concentración de oxalato es de 5 mg/ml, hemos tenido inconvenientes, ya que su disolución no es total y por lo tanto aparece en el cuarto grupo, hecho que hemos comprobado y consignaremos al tratar la marcha general. Con acetato de sodio se mejora la solubilización.

a) Reacción con permanganato: A dos mililitros de la solución con los aniones del tercer grupo, previamente acidificados con acético, agregar 5 gotas de acetato cálcico N y calentar. El precipitado blanco cristalino que se forma, lavarlo varias veces con agua y al final amoníaco diluído (para evitar la presencia de reductores, y nosotros especialmente por el cianuro presente en este grupo). Se toma una porción de él en un microtubo; se trata con sulfúrico diluído, añadir una gota de $MnO_4K$ 0,01 N y hervir. La decoloración de este reactivo indica la presencia

de oxalato (32).

b) Reacción con difenilamina: A otra porción del precipitado de oxalato de calcio, obtenido en la forma explicada en el parágrafo anterior, agregar unas gotas de $H_3PO_4$ siruposo y un microtubo y calentar, formándose $(COOH)_2$ libre. Agregar de inmediato un cristalito de difenilamina, coloreándose de azul por la formación de azul de anilina.

Esta reacción es completamente específica del oxalato en las condiciones descriptas.

c) Resorcina: una pequeña porción del precipitado de oxalato de calcio, se pone en un microtubo, y se le agrega 1 ml. de solución de resorcinol en $SO_4H_2$ conc. Luego se calienta en baño maría, y aparece un límpido color azul.(33)

## GRUPO IV

En último grupo, nos encontramos con el inconveniente de ser el más numeroso, ya que hemos ubicado en él todos los aniones que no son solubles en los reactivos anteriores. Este inconveniente lo hemos evitado, analizando los aniones en grupo de dos o tres teniendo en cuenta las interferencias que se pudieran presentar. En un principio analizamos el grupo sin la presencia de los aniones reductores ($S^{=}$, $SO_3^{=}$ y $AsO_2^{-}$), para luego ir introduciéndolos de a uno, y resolver el grupo analíticamente en la siguiente forma:

El precipitado de las sales de plomo de los once aniones, lo tratamos con NaOH 6N, permaneciendo únicamente insoluble el SPb negro, de esta manera el primero que investigamos es el

Anión sulfuro:

a) Reacción con ácidos: centrifugamos el precipitado negro que suponemos SPb, lavar varias veces para eliminar restos de NaOH, y tratar con clorhídrico al medio, notándose de inmediato el olor característico del ácido sulfhídrico desprendido. Para confirmar su presencia en la boca del tubo pusimos un papel de filtro embebido en acetato de plomo, ennegreciéndose de inmediato por la

formación de SPb negro.

Anión fluoruro:

a) Ensayo de corrosión: en una porción de la solución alcalina con los aniones del cuarto grupo que restan (separado el sulfuro) se agrega ácido hasta neutralidad, y luego se la lleva a medio acético y se agrega solución de acetato de calcio, obteniéndose un precipitado constituído principalmente por fluoruro de calcio. Centrifugar, lavar con agua caliente y ahora con este precipitado hacer la reacción de la siguiente manera: en un tubo de ensayo bien limpio y seco, se pone un ml. de ácido sulfúrico concentrado, se calienta y se hace fluir suavemente por las paredes para que moje. Luego se agrega parte del precipitado de $F^-$, se calienta nuevamente, y se inclina el tubo, notándose que quedan partes sin mojar, como si se hubiera engrasado.
El HF formado ataca al vidrio, en forma específica.

b) Ensayo del $F_4Si$: colocar parte del precipitado de $F_2Ca$ obtenido anteriormente, en un crisol con un poco de sílice y 5 gotas de $H_2SO_4$ conc. Calentar suavemente, y en la boca del crisol poner una varilla de vidrio con una gota de agua en la punta. Por el desprendimiento de $F_4Si$, se nota un inmediato enturbiamiento de la gota por formación de sílice gelatinosa.

c) Laca Zr-alizarina: En una placa de toque se ponen 2 gotas de una solución reactiva preparada con solución alcohólica de alizarín sulfonato sódico, calentada con solución de $Cl_4Zr$, y una o dos gotas de solución neutra con los aniones del cuarto grupo. El color rojizo de la solución de zirconio, se transforma en amarillo pálido.
Como en este grupo, se encuentran fosfato y arseniato, la reacción no resulta muy específica, pero se puede hacer sobre una gota a la cual se hace llegar FH destilado en medio ácido.

Anión tartrato:

a) Reacción de Fenton: La realizamos sobre una porción de la solu-

ción neutra de los aniones del cuarto grupo (al agregar ácido HCl a la solución alcalina en la que separamos el $S^{=}$, se forma un precipitado, que centrifugado no molesta para esta reacción) a la que agregamos 2 gotas de solución saturada de sulfato ferroso recién preparada, y luego 3 gotas de $H_2O_2$ 10 vol., agitamos y por últimos añadir un exceso de solución de NaOH apareciendo una coloración violeta característica. Los demás aniones de este grupo no interfieren.

b) Espejo de plata: para el éxito de esta reacción, separamos primeramente el tartrato de los demás aniones en la siguiente forma: un pequeño volumen de la solución con todos los aniones, lo llevamos a neutralidad con acético y agregamos un pequeño exceso (en caso de producirse precipitado filtramos inmediatamente); en este medio agregamos carbonato de potasio sólido y se agita vigorosamente; obtuvimos así un precipitado de bitartrato de potasio que separamos por filtración y que lavamos con pequeñas y sucesivas porciones de agua fría. Disolver luego el precipitado con NaOH (muy poca cantidad) y agregar nitrato de plata y luego solución diluída de $NH_3$, hasta disolver el precipitado de $OAg_2$ primeramente formado (34). La solución se filtra o centrifuga si está turbia y se recoge el filtrado en un tubo de ensayo limpio (desengrasado), colocado dentro de un vaso con agua caliente que se lleva hasta ebullición, formándose sobre las paredes el clásico espejo de plata.

Anión cromato:

a) Formación de ácido percrómico: a la solución alcalina con los aniones del cuarto grupo, se le va agregando sulfúrico diluído hasta acidificar bien el medio (el precipitado que se forma se separa por centrifugación) y luego enfriar a la menor temperatura posible para agregar acetato de etilo y 2 ó 3 ml. de $H_2O_2$ 10 vol. Agitando vigorosamente se colorea el solvente azul, debido al ácido percrómico (según algunos autores $CrO_6^{=}$). El color

va desapareciendo con el tiempo.

b) Difenil carbazida: a uno o dos ml. de la solución acidificada, en un tubo de centrífuga, agregar 1 ml. de solución de difenil carbazida. Se produce una coloración violeta. A veces conviene entibiar la solución a B.M.

Aniones arseniato y fosfato (35):

Después de varios ensayos con reacciones para cada uno de los dos aniones mencionados, cuyos resultados no nos convencían, optamos por caracterizar a los dos en conjunto, adecuando el método bibliográfico a nuestros requerimientos:

Método: a la solución alcalina con los aniones del cuarto grupo, separado el $S^{=}$, se va agregando sulfúrico hasta neutralidad, separando el precipitado de $SO_4Pb$ por centrifugación, y a la solución neutra se agrega un exceso de solución magnesiana, frotando las paredes del tubo con una varilla, dejando en reposo unos minutos, para completar la precipitación.

El precipitado obtenido con solución magnesiana, que contiene arseniato y fosfato, se disuelve en HCl y se agrega IK para reducir el $AsO_4^{\equiv}$ a $AsO_3^{\equiv}$. Se hace burbujear $SH_2$, obteniéndose de inmediato un precipitado amarillo de $S_3As_2$, continuando con el burbujeo hasta no más precipitación, quedando demostrada la presencia de arseniato. Filtramos y en el filtrado eliminamos por ebullición el resto de $SH_2$, luego dejamos enfriar y se agrega un exceso de solución de $OHNH_4$ con lo que precipita fosfato amónico magnésico blanco; se lo lava con agua y se agrega solución de nitrato de plata y se obtiene un precipitado amarillo de $PO_4Ag_3$.

Anión ferrocianuro:

a) Cloruro férrico: a unas gotas de la solución ligeramente ácida del cuarto grupo, se agrega una solución de cloruro férrico, y se forma así un precipitado azul (cuando lo hicimos con una concentración de hasta 1 mg/ml, obtuvimos coloración cuando nos daba resultado positivo de ferrocianuro férrico)(azul de Prusia).

Esta reacción la hemos realizado en placa de toque con buen resultado, pero a veces nos dió resultado negativo en concentraciones de 1 a 2 mg/ml.

b) Acetato de uranilo: al centrifugado con los aniones de la cuarta división que hemos propuesto, se pone en medio acético, y luego se agrega solución de acetato de uranilo. Esta reacción la realizamos en placa de toque, poniendo una gota de cada una de las soluciones mencionadas, formándose un precipitado color pardo de ferrocianuro de uranilo. El buen resultado de esta reacción, se debe a que el sulfuro y el ferricianuro no están presentes.

Anión sulfito:

Con este anión tuvimos el inconveniente que es reductor y volátil, y la menor acidez lo hace luego imperceptible a los reactivos; además la presencia de aniones oxidantes, pasa parte del $SO_3^=$ a $SO_4^=$; por lo tanto cuando hicimos las reacciones con la menor concentración (un mg/ml) difícilmente encontrábamos sulfito. Todos estos problemas nos llevaron a detectar $SO_3^=$ con dos reacciones, y cuando la concentración era de un mg/ml, agregamos un oxidante (a veces el $CrO_4^=$ no es suficiente) para pasar todo a $SO_4^=$ y efectuamos el reconocimiento de éste.

Cuando la concentración de sulfito es de 5 mg/ml, utilizamos el siguiente método para su reconocimiento:

Precipitamos las sales de plomo de los once aniones de este grupo, disolver en HONa, luego centrifugar, lavar el precipitado varias veces, y sobre una porción de líquido investigamos sulfito:

En medio ácido: agregar 1 ó 2 ml de $H_2SO_4$ dil. y se nota de inmediato el desprendimiento de $SO_2$ por su olor característico, y por la coloración verde que toma un papel de filtro humedecido con solución de dicromato de potasio acidificado, colocado en la boca del tubo, produciéndose la siguiente reacción de acuerdo a la ecuación:

$$K_2Cr_2O_7 + 3\ H_2SO_3 + H_2SO_4 = SO_4K_2 + (SO_4)_3Cr_2 + 4\ H_2O$$

Cuando la concentración del sulfito es menor de 5 mg/ml, utilizamos la oxidación de sulfito a sulfato, y posterior reconocimiento de éste, en la siguiente forma:

Oxidación a sulfato: a una porción de la solución alcalina, separado el sulfuro, se lleva casi a neutr lidad, y se agrega $H_2O_2$. De inmediato, precipitar el Pb como $PbO_2$, centrifugar, y en el líquido agregar $HNO_3$ y luego $(NO_3)_2Ba$ en caliente (solución recién preparada) hasta total precipitación.

Anión silicato:

Ha sido el anión que nos ha traído más problemas para identificarlo en este grupo y en la marcha general, especialmente cuando la concentración del silicato era de 1 ó 2 mg/ml. No obstante ello, vamos a describir la técnica de la reacción que mejor resultado nos ha dado (36).

a) Formación de tetrafluoruro de silicio: en un crisol de platino poner medio ml. de la solución alcalina con los aniones del cuarto grupo, y agregar una pequeña cantidad de FNa (ya que el fluoruro presente no alcanza para hacer la reacción positiva y por otra parte no interfiere en esta reacción). Añadir 2 gotas de sulfúrico concentrado y tapar el crisol con papel celofán del que está suspendida una gota de NaOH. Calentar 5 minutos suavemente, luego colocar la gota en un microtubo y realizar la reacción con Molibdato: añadir 1 gota de $HNO_3$ y un volumen igual al existente en el microtubo de solución nítrica de molibdato de amonio, y calentar suavemente: color amarillo es de silicato. Se puede dejar enfriar y añadir 2 gotas de bencidina y cristales de acetato sódico: estos cristales y sus proximidades adquieren color azul. Fosfato y arseniato, que dan la misma reacción, lo hemos separado al volatilizarse $F_4Si$.

# PARTE EXPERIMENTAL III

## Realización de la marcha general con todos los aniones estudiados

Una vez estudiados los aniones en cada uno de los grupos propuestos, nos quedaba por hacer la marcha general de los mismos, que resulta el motivo central de este trabajo de tesis. Como es evidente en todo trabajo analítico, encontramos en un principio, varios inconvenientes, hasta poner a punto la marcha general de aniones, de modo similar a la de cationes, por lo que hemos realizado infinidad de ensayos hasta presentar una homogeneidad que satisfaciera nuestros requerimientos. Creo que lo hemos conseguido, aunque que en las próximas líneas señalaremos las dificultades a superar.

Hecha esta salvedad, para la realización de la marcha general se ha procedido en la siguiente forma:

Pesamos la cantidad correspondiente, de las sales, para obtener una concentración aniónica desde 1 mg/ml hasta 5 mg/ml. Las sales pesadas son las de sodio, menos cromato, ferro y ferricianuro, bromuro y arsenito que están como sales potásicas, tartrato como ácido tártrico, y oxalato y clorato como sal de magnesio.

Disolvemos todas estas sales en la cantidad correspondiente de agua y agregamos gota a gota y con agitación intermedia, el reactivo ya preparado de nitrato de plomo 1 N (llevada con $OHNH_4$ 1:10 hasta ligera turbidez) hasta total precipitación de las sales de plomo. Esto puede ser realizado en un tubo de centrífuga, para inmediatamente centrifugar, y agregar sobre el líquido sobrenadante 1 ó gotas en exceso del reactivo, para obtener una completa precipitación. Centrifugar y luego separar el líquido sobrenadante que reservamos para investigar la primera división. Agregar luego sobre el precipitado 5 ml de agua fría y agitar con una varilla por dos minutos, después centrifugar, y el líquido unirlo con el que separamos anteriormente, para investigar

GRUPO I: separando en cinco porciones alícuotas:

Anión nitrito:

Reacción con tiourea: se acidifica con HCl, y el precipitado que se forma lo despreciamos, filtrar y sobre el filtrado, agregar 0,5 g de tiourea sólida, calentamos ligeramente, se forma $SCN^-$, que reconocemos con $Fe^{3+}$.

von Ilosva: utilizar para confirmación del nitrito, de acuerdo a la técnica ya descripta al tratar el primer grupo en particular.

Anión ferricianuro:

Sulfato ferroso: a la solución ligeramente ácida, de una de las porciones separadas anteriormente, agregar solución saturada de sulfato ferroso, y da una coloración azul debida al Azul de Turnbull.

Bencidina y dimetilglioxima ferrosa: ambas reacciones se utilizan como confirmación.

Anión acetato:

Ester etílico o amílico: sobre una de las porciones que separamos -previa separación del plomo- agregar 1 ml de $H_2SO_4$ con 0,5 ml de alcohol etílico. Calentar suavemente y reconocer el olor del acetato de etilo. Esta reacción, efectuarla siempre con un blanco comparativo.

Nitrato de lantano: cuando la concentración del acetato es de 1 mg/ml, utilizar esta reacción para confirmar su presencia.

Anión clorato:

Reducción a cloruro: a unos 2 ml de solución, con los aniones del primer grupo, agregar 1 ml $HNO_3$ al medio, y luego 1 ml de solución saturada de $SO_4Fe$ recién preparada. Llevar a ebullición, y luego filtrar. En el líquido reconocer el $Cl^-$ con $NO_3Ag$.

Los percloratos sólo se reducen en medio alcalino.

Reacción con índigo: esta reacción la utilizamos cuando la concentración del anión es de 1 mg/ml, y para no confundir con la presencia de perclorato.

Anión perclorato:

Reducción con Mn : Como la reacción con las sales de potasio no daba en forma muy convincente en concentraciones de 1 mg/ml, hemos recurrido a este método para identificar perclorato en presencia de clorato, tal como se nos presenta en nuestra primera división de aniones:

A una porción alícuota con los aniones solubles en agua fría se añaden unas gotas de $H_2SO_4$ diluído, el sulfato de plomo que se separa, centrifugar, agregar solución de ácido sulfuroso, eliminamos el resto de éste por ebullición, y precipitar luego el $Cl^-$ (que se formó por reducción del clorato), con solución de sulfato de plata, cuyo exceso a su vez se precipita con solución de carbonato de sodio, que se agrega hasta que el líquido sea ligeramente alcalino. Filtrar, añadir 3 - 4 gotas de solución de $Mn(NO_3)_2$ al 5%, llevar a sequedad; calcinar y luego tratar con 2 - 3 ml de agua. Centrifugar, acidular con $HNO_3$ e investigar $Cl^-$ con nitrato de plata, reacción que demuestra la presencia de perclorato (37).

GRUPO II: El resto del precipitado, luego de separar los aniones del primer grupo, es tratado con 5 ml de agua y puesta al B.M. con continua agitación con una varilla, por unos 10 minutos. Centrifugar, y en caliente decantar. Repetir la operación por una vez más, unir con el líquido anterior, y manteniendo a B.M. a unos 60°, investigar los siguientes aniones:

Anión tiocianato:

Sobre unos 2 ml de la solución alícuota con los aniones de este grupo, solubilizados en agua caliente, acidificamos con unas gotas de ácido clorhídrico, separamos el precipitado formado, y sobre el líquido sobrenadante agregar solución de $Cl_3Fe$, y se obtiene la característica coloración roja del complejo tiocianato férrico, que extraemos con acetato de etilo.

Aniones cloruro, bromuro, ioduro y tiocianato:

A unos 2 ml de la solución de este grupo, se la acidifica con

$HNO_3$ (1:4), y luego agregar $NO_3Ag$ hasta precipitación total. Centrifugar, lavar con unas gotas de ácido nítrico (de la misma concentración) el precipitado obtenido, que luego se separa en dos porciones: en la primera investigar los halógenos y la otra la reservamos para confirmar $SCN^-$.

Colocar la primera parte en un crisol de porcelana, y calentar primero suavemente para expulsar el tiocianato presente. Una vez que se halla practicamente en sequedad, someter a calcinación. Los tres halogenuros de plata que permanecen inalterables, son tratados con 2 ml de $H_2SO_4$ (1:4) y Zn, filtrar; lavar el filtro con sulfúrico, y en el líquido investigar:

<u>ioduro</u>: neutralizar todo el líquido con OHNa, gota a gota y con agitación, luego llevar a acidez acética, y agregar solución de nitrito de sodio al 10% observándose la coloración del iodo, que hay que extraer en 4 porciones con acetato de etilo. En la parte acuosa separada, investigar:

<u>bromuro</u>: con el agregado de solución de $MnO_4K$ al 1%, que oxida el $Br^- \rightarrow Br_2$ que también se extrae con acetato de etilo en cuatro veces, y en la capa acuosa restante, por último investigar:

<u>cloruro</u>: agregar $NO_3Ag$ gota a gota hasta no más precipitación, y luego comprobar que el precipitado formado es soluble en $NH_3$: o sea ClAg.

<u>tiocianato</u>: la otra parte del precipitado tratar con $NH_3$, y luego hacer burbujear $SH_2$, centrifugar y despreciar el precipitado de $SAg_2$, acidificar con HCl conc., calentar hasta expulsar todo el sulfhídrico, dejar enfriar y agregar una solución levemente clorhídrica de $SO_4Fe$, para evitar la interferencia del ioduro , luego acetato de etilo, agitar y unas gotas de $Cl_3Fe$. En la capa del solvente orgánico, aparece la coloración roja característica, no interferida por el iodo.

<u>GRUPO III</u>: Al precipitado restante de las sales de plomo, una vez separados los dos grupos anteriores, se lo trata con 5 ml de aceta-

to de amonio al 15% en medio acético al 1%. Calentar al B.M. a unos 50°, con agitación. Luego de 10 minutos de este tratamiento, centrifugar, decantar el líquido sobrenadante en un tubo de ensayos. Tratar nuevamente el precipitado con otros 5 ml de acetato de amonio y calentar al B.M. a unos 60° siempre con agitación y después de 10 minutos, centrifugar y transferir el líquido al mismo tubo anterior. Guardar el precipitado para el cuarto grupo. El líquido mantenerlo en B.M. para que no cristalice el oxalato de amonio.

En la solución de acetato de amonio, procedemos a investigar, dividido en porciones alícuotas, los siguientes aniones:

Anión sulfato:

Sobre un ml. de solución, agregar 4 a 5 gotas de HCl dil. notándose la formación de un precipitado debido al S (pues existe $S_2O_3Pb$) y algo de sulfato de plomo o alguna otra sal insoluble de Pb, por lo tanto conviene agregar un exceso de acetato de amonio, y luego filtrar, y sobre la solución límpida agregar, solución de $(NO_3)_2Ba$, hasta no más precipitación (hay que asegurarse la eliminación total del $S_2O_3^{=}$). Centrifugar, lavar con agua clorhídrica, y luego con agua destilada por tres o cuatro veces. Secar el precipitado y fundir sobre carbón con $CO_3Na_2$, formándose $SNa_2$. Extraer con agua y reconocer azufre con nitroprusiato: coloración púrpura.

Anión tiosulfato:

A un ml. de solución, agregar 5 ó 6 gotas de HCl conc. notándose al agitar fuertemente el tubo, el clásico olor al anh. sulfuroso desprendido y un enturbiamiento en la solución, debido al azufre que se forma.

Esta reacción siempre nos ha dado buen resultado, desde 1 mg/ml hasta 5 mg/ml de $S_2O_3^{=}$ en la solución, pues no hay $SO_3^{=}$ ni $S^{=}$.

Anión borato:

Unos dos ml. de solución con aniones del tercer grupo, se evaporan con unas 4 gotas de HONa al 5% en un vidrio de reloj. Raspar el residuo con una varilla de vidrio y transferirlo a una cápsula en donde se le agrega alcohol metílico y ácido sulfúrico, y luego infla-

mar. La llama que se produce tiene unos bordes verdes muy nítidos, debido a la formación de éster borato de metilo.
Cuando la concentración del borato es de 1 mg/ml, la coloración es tan fugaz que quizás no se haga perceptible. En este caso conviene evaporar unos tres ml. de solución previamente, y el color verde se hará más visible.

Anión carbonato:

A unos 2 ml. de la solución del tercer grupo, agregar unas gotas de $H_2O_2$ para evitar el desprendimiento del $SO_2$ del $S_2O_3^{=}$ que interfiere en la reacción, y luego agregar un exceso de $H_2SO_4$ dil. El gas que se desprende hacerlo burbujear en agua de cal, y se produce de inmediato un enturbiamiento debido a la formación de $CO_3Ca$. Cuando la concentración es de 1 mg/ml, hay que ayudar con calor el desprendimiento del gas y una buena agitación.

Anión cianuro:

En un vidrio de reloj, poner a evaporar al B.M., una gota de polisulfuro de amonio y una gota de la solución con los aniones del tercer grupo. Cuando se forma el anillo de azufre en derredor del líquido agregar 2 gotas de HCl diluído y dos gotas de $Cl_3Fe$ al 3% obteniéndose de inmediato una coloración rojiza característica.
A pesar de ser esta reacción muy específica para el anión que tratamos cuando teníamos una concentración de 1 mg/ml la reacción no daba los resultados deseados, quizás debido a que el $CN^-$ con la acidez acética del reactivo desaparezca como HCN. En concentraciones de 3 y 5 mg/ml siempre se obtiene resultados positivos, pero ya con 2 mg/ml no siempre fué así.

Anión oxalato:

De acuerdo a lo dicho cuando estudiamos el tercer grupo en particular se disuelve en acetato de amonio en caliente, efectuando por lo menos dos lavados. Por ello en concentraciones de 1 ó 2 mg/ml de oxalato, se disuelve completamente en este tercer grupo; pero en concentraciones de 3 a 5 mg/ml siempre hallamos vestigios en el cuarto grupo de insolubles. Entonces de acuerdo a lo que antecede, en el

tercer grupo hacemos la siguiente reacción:
A unos dos ml. de la solución con los aniones del grupo de solubles en acetato de amonio, calentar a unos 40°/50° y acidificar con unas gotas de acético. Agregar 5 ó 6 gotas de acetato de calcio N, y continuar calentando y agitando constantemente. El precipitado blanco, cristalino que se forma, se separa centrifugándolo para luego lavarlo varias veces con agua caliente para evitar la presencia de reductores. Tomar parte del precipitado, y ponerlo en un microtubo y agregarle resorcina, calentando luego en B.M., y apareciendo un límpido color azul, como ya lo indicamos al tratarlo en particular.

Anión cromato:

Cuando la concentración de este anión es de 3 ó 5 mg/ml, parte del cromato de plomo se disuelve en acetato de amonio caliente, y por lo tanto notamos la presencia de dicho anión en este grupo. Cuando la concentración es de 1 ó 2 mg/ml la reacción de $CrO_4^{=}$ es dudosa en el tercer grupo. La reacción que utilizamos para comprobar su presencia la describimos en el grupo siguiente, pero la aplicamos en la misma forma aquí.

GRUPO IV: el precipitado con el resto de las sales de plomo que han quedado insolubles, se lava, se pasa a un tubo de ensayo y se trata con unos 6 a 7 ml de HONa 6N, agitando con una verilla de vidrio para disolver todas las sales de plomo, quedando únicamente insoluble el SPb. Centrifugar, separar el líquido para los otros aniones, y el precipitado luego de bien lavado para quitarle alcalinidad se lo somete a la investigación de:

Anión sulfuro:

Lo principal es que el SPb que se separa esté bien lavado para eliminar restos de HONa, y luego se agrega HCl al medio, notándose de inmediato el olor clásico del ácido sulfhídrico que se desprende. Calentar, poner en la boca del tubo un papel de filtro humedecido en acetato de plomo, que se ennegrece por la formación de sulfuro de plomo negro.
La solución alcalina con el resto de las sales de plomo correspon-

dientes a este grupo, se divide en porciones alícuotas para investigar cada uno de los aniones por separado, o formar pequeños grupos para su mejor investigación:

Anión fluoruro:

A medio ml. de dicha solución llevar a medio ligeramente acético, filtrar si se forma precipitado, y luego sobre el filtrado agregar solución de acetato de calcio, formándose un precipitado de sales de calcio. Centrifugar y lavar con agua caliente. Este precipitado pasarlo con un poco de sílice y 5 ó 6 gotas de $H_2SO_4$ conc. y calentar suavemente poniendo en la boca del tubo una varilla con una gota de $H_2O$ produciéndose un enturbiamiento debido al $F_4Si$ que se desprende y forma sílice por hidrólisis.

Haciendo el ensayo con el precipitado obtenido y el ácido solamente no se produce enturbiamiento. Cuando la concentración es de 1 ó 2 mg/ml, la reacción no es tan nítida.

Anión tartrato:

A un ml. de solución alcalina puesta en un microtubo, se agrega ácido clorhídrico hasta punto neutro, y luego se lleva hasta ligera acidez con acético, se centrifuga para separar el precipitado que se forma, y al líquido sobrenadante una vez separado, agregar 2 gotas de solución saturada recién preparada de sulfato ferroso, y luego 3 gotas de $H_2O_2$ 10 vol., agitar y por último añadir un exceso de sol. de NaOH 2N, notándose la aparición de un color violeta muy nítido.

Anión cromato:

A medio ml. de la solución alcalina, agregar un exceso de $H_2SO_4$ (1:3). Centrifugar y separar el precipitado que se forma, y luego enfriar el líquido y agregar 2 ml. de acetato de etilo, e igual cantidad de $H_2O_2$ 10 vol. Agitar vigorosamente y aparece un color azul, debido al ácido percrómico que se forma.

De acuerdo con lo dicho al tratar el grupo anterior, parte del $CrO_4Pb$ se disuelve en acetato de amonio, por lo tanto puede ser reconocido en ambos grupos. Cuando la concentración del anión es de 1 mg/ml, el reconocimiento del mismo se hace problemático. Esto de-

bemos anotarlo como uno de los inconvenientes que se nos presentó en esta marcha cualitativa de aniones.

Anión ferrocianuro:

A un ml. de la solución alcalina del cuarto grupo se la acidifica ligeramente con acético. Centrifugar para separar el precipitado que se forma, y luego tomar unas tres gotas del líquido y ponerlas en placa de toque. Agregar dos gotas de solución de cloruro férrico al 5%, agitar con una varilla y ver como se forma un precipitado de color azul: es el ferrocianuro férrico. En concentraciones menores se obtiene una coloración azul, o da resultados negativos.

Anión sulfito:

Por tratarse de anión reductor tener en cuenta las consideraciones hechas al tratar el IV grupo en particular.

A un ml. de solución alcalina con los aniones del cuarto grupo, agregar 0,5 ml de $H_2O_2$, precipitando $PbO_2$. Centrifugar y sobre el líquido sobrenadante acidificar con $HNO_3$ y agregar gotas de solución de $(NO_3)_2Ba$ en caliente, agitando hasta total precipitación. Centrifugar, lavar el precipitado varias veces, y como hicimos al tratar el grupo en particular, reconocer el $SO_4Ba$ formado reduciendo a $S^{=}$, y detectando éste con nitroprusiato.

Como el sulfuto ha sido separado, y el sulfato y tiosulfato no pertenecen a este grupo, la reacción resulta específica para el $SO_3^{=}$, aunque ciertas veces con concentración de 1 mg/ml, nos dió negativa.

Anión silicato:

En crisol de platino se pone 0,5 ml. de la solución que estamos tratando, con unos pocos cristales de FNa y añadir 2 gotas de $H_2SO_4$ conc. y tapar el crisol con papel celofán, del que cuelga una gota de solución de HONa. Calentar unos 5 minutos suavemente y luego colocar la gota en un microtubo, una gota de $HNO_3$ y 2 ó 3 gotas de solución nítrica de molibdato de amonio: calentar suavemente y un color amarillo que aparece indica la existencia de silicato, por el $F_4Si$ volátil que se ha formado. La reacción descripta en estas condiciones resulta específica para silicato en nuestra marcha.

Aniones arseniato y fosfato:

Estos dos aniones en la marcha general los tratamos en la misma forma como lo hemos hecho al considerar el IV grupo en particular. Por lo tanto valen para aquí las mismas observaciones y el mismo método seguido anteriormente.

De la solución alcalina del cuarto grupo, agregada $H_2O_2$, y separado el Pb como $PbO_2$ por centrifugación, se toma de 1 a 2 ml. y se lleva a neutralidad con $H_2SO_4$ y agregar luego solución magnesiana, frotando las paredes con una varilla, dejando en reposo unos minutos, para completar la precipitación. Centrifugar, y disolver el precipitado con HCl, y se agrega IK (para reducir el $AsO_4^{\equiv} \longrightarrow AsO_2^{-}$), y se hace burbujear $SH_2$, obteniéndose un precipitado amarillo de $S_3As_2$. Filtrar y en el filtrado eliminar el resto de $SH_2$ por ebullición; dejar enfriar, agregar $OHNH_4$ hasta exceso, y precipitar fosfato amónico magnésico blanco. Se lava con agua; agregar solución de $NO_3Ag$, y se forma $PO_4Ag_3$ amarillo.

En este grupo también se puede operar así: una vez separado el SPb, agregar agua oxigenada sobre la solución alcalina, hasta que precipite todo el plomo como bióxido, centrifugar, y ya en la solución se oxida el ferrocianuro y sulfito a ferricianuro y sulfato respectivamente, y toda la solución llevarla a una ligera acidez acética. Luego separar en porciones alícuotas e investigar los distintos aniones en la forma descripta anteriormente.

## RESUMEN Y OBSERVACIONES FINALES PARA LA MARCHA DE ANIONES PROPUESTA

De acuerdo a los trabajos experimentales descriptos en las páginas anteriores, nuestro estudio cualitativo para aniones, nos permite proponer el siguiente procedimiento:

Todas las sales de sodio, potasio o, preferiblemente, de amonio disueltas en agua en una concentración aniónica que va desde 1 mg/ml hasta 5 mg/ml según los casos; y esta solución la hacemos ligeramente amoniacal con 0,1 ml de $NH_3$ 0,1N, para luego agregarle el reactivo precipitante $(NO_3)_2Pb$ 1N (con $OHNH_4$ 1:10 hasta ligera turbidez).

Como la mayoría de las reacciones entre oxidantes y reductores tienen lugar en medio ácido, muchos autores de marchas sistemáticas para aniones alcalizan el medio (como en la clásica marcha de Dobbins y Ljung). Nosotros utilizamos para esta finalidad una base débil, como es el hidróxido de amonio, que además evita la precipitación de ciertas sales de plomo, que dificultarían el proceso de la marcha. Cuando por el agregado del reactivo general $(NO_3)_2Pb$, ya no se produce precipitación, comenzamos el reconocimiento de los aniones, tal cual expusimos anteriormente, y que queda resumido en el cuadro siguiente:

| | |
|---|---|
| GRUPO I solubles en agua fría | nitrato (1), nitrito, ferricianuro, acetato, clorato y perclorato. |
| GRUPO II solubles en agua caliente | cloruro, bromuro, ioduro (2), tiocianato. |
| GRUPO III solubles en acetato de amonio | sulfato, carbonato, tiosulfato, borato, oxalato (3), cianuro y cromato (4). |
| GRUPO IV insoluble en los reactivos anteriores | fluoruro, sulfuro, ferrocianuro (5), arsenito (6), arseniato, fosfato, tartrato, sulfito (6), silicato y cromato (4). |

(1) El ensayo de nitrato debe efectuarse previamente a la marcha, pues utilizamos $(NO_3)_2Pb$ como reactivo precipitante.

(2) En concentraciones desde 2 mg/ml o más, el $I_2Pb$ no se solubiliza completamente en agua caliente, de esa manera aparece en el tercer grupo.

(3) Hay que efectuar como mínimo con $CH_3COONH_4$ caliente dos o tres lavados, para que todo el oxalato pase al tercer grupo.

(4) Por ser algo soluble en acetato de amonio, el cromato aparece en el tercer y cuarto grupo. Especialmente lo encontramos con los aniones del tercer grupo en concentraciones de 2 mg/ml o mayores. (Si se hierve intensamente se obtiene color anaranjado).

(5) En concentraciones de hasta 2 mg/ml a veces se hace difícil su percepción, pues está en presencia de aniones oxidantes como $CrO_4^{=}$ y $AsO_4^{\equiv}$.

(6) El arsenito y el sulfito por su solubilidad los ubicamos en este grupo, pero su permanencia en medio oxidante con $CrO_4^{=}$ es difícil por lo que sus identificaciones dieron frecuentemente resultados negativos. El sulfito es mejor reconocerlo como sulfato, que por otra parte no se halla en este grupo.

## VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL ESTUDIO CUALITATIVO PROPUESTO COMPARADO CON LAS MARCHAS PARA ANIONES EXISTENTES

Para tener una visión completa de lo que nos hemos propuesto en este trabajo, vamos a resumir los distintos caminos seguidos en los textos analíticos más divulgados, para el reconocimiento de aniones; para luego confrontarlos con nuestros resultados y sacar conclusiones que los avalan:

A) Guía Trabajos Prácticos de Química Analítica Cualitativa (Facultad Ciencias Exactas y Naturales) (29) Engelder modificado. Clasifica a los aniones en 4 grupos, a saber:

I) Aniones que se descomponen por acción de los ácidos diluídos ($SO_4H_2$ ó HCl 3N):
cianuro, carbonato y bicarbonato, sulfito , tiosulfato, sulfuro, nitrito e hipoclorito.

II) Aniones que precipitan con una solución de $Cl_2Ca$ y $Cl_2Ba$:
arsenito, arseniato, fosfato, cromato, sulfato, borato, silicato, fluoruro, oxalato y tartrato.

III) Aniones cuyas sales de plata son insolubles en $HNO_3$ diluído(1:4
cloruro, bromuro, ioduro, tiocianato, ferrocianuro, ferricianuro.

IV) Aniones cuyas sales normales son solubles en agua (por lo tanto no precipitan con los reactivos anteriores):
acetato, nitrato, clorato y perclorato.

B) James T.Dobbins (31) da una clasificación sistemática de los aniones por precipitación, que ha sido precursora de otras más o menos similares, y que se conoce como marcha de Dobbins y Ljung:

I) Aniones cuyas sales de calcio son insolubles en $H_2O$:
carbonato, oxalato, tartrato, fluoruro, sulfito, arsenito y fosfato.

II) Aniones cuyas sales de Ba son insolubles:
sulfato y cromato

III) Aniones cuyas sales de Ca y Ba son solubles en solución neutra o alcalina, pero cuyas sales de Cd son insolubles:
borato, ferrocianuro, ferricianuro y sulfuro.

IV) Aniones cuyas sales de calcio, bario y cadmio son solubles en $H_2O$, pero que las sales de Ag son insolubles en $H_2O$ y $HNO_3$ diluído:
tiosulfato, cloruro, cianuro, tiocianato, bromuro y ioduro.

V) Aniones cuyas sales metálicas son solubles en $H_2O$ y que no pueden ser precipitadas de su solución:
nitrato, nitrito, clorato y acetato.

C) Luis J.Curtman (38)da una clasificación de los aniones que es la siguiente:

I) Grupo del sulfato: aniones que se pueden precipitar por cloruro de bario o mezcla de cloruro de bario y calcio:
sulfato, carbonato, sulfito, tiosulfato, silicato, cromato, fosfato, arsenito, arseniato, borato, fluoruro, oxalato y tartrato.

II) Grupo del cloruro: aniones que se pueden precipitar con $NO_3Ag$:
cloruro, bromuro, ioduro, tiocianato, ferrocianuro y ferricianuro.

III) Grupo del nitrato: son los aniones que no precipitan con los reactivos anteriores:
nitrato, nitrito, clorato y acetato.

Todo lo que antecede, se puede resumir en un cuadro comparativo, para observar las distintas posibilidades de las marchas analíticas para aniones:

# RESUMENES DE MARCHAS DE ANIONES

| | GUIA TRAB.PRACTICOS QUIM.ANAL.CUALITAT. (Engelder modificado) | DOBBINS-LJUNG | MARCHA PROPUESTA EN EL PRESENTE TRABAJO |
|---|---|---|---|
| GRUPO I | Descompuestos por ácidos diluídos<br>$CN^-$ $CO_3^=$ ó $CO_3H^-$<br>$SO_3^=$ $S_2O_3^=$ $S^=$<br>$NO_2^-$ $ClO^-$ | Sales de Ca insol. en $H_2O$<br>$CO_3^=$ $C_2O_4^=$ $C_4H_4O_6^=$<br>$SO_3^=$ $AsO_2^-$ $F^-$<br>$AsO_4^{\equiv}$ $PO_4^{\equiv}$ | Sales de Pb sol. en $H_2O$ fría<br>$NO_3^-$ $NO_2^-$ $ClO_3^-$<br>$AcO^-$ $ClO_4^-$<br>$Fe(CN)_6^{\equiv}$ |
| GRUPO II | Ppdos. con sol. de $Cl_2Ba$ ó $Cl_2Ca$<br>$AsO_2^-$ $AsO_4^{\equiv}$ $PO_4^{\equiv}$<br>$CrO_4^=$ $SO_4^=$ $BO_2^-$<br>$SiO_3^=$ $F^-$ $C_2O_4^=$<br>$C_4H_4O_6^=$ | Sales de Ba insol. en $H_2O$<br>$SO_4^=$ $CrO_4^=$ | Sales de Pb sol. en $H_2O$ cal.<br>$Cl^-$ $Br^-$<br>$I^-$ $SCN^-$ |
| GRUPO III | Sales de Ag.insol. en $HNO_3$ (1:4)<br>$Cl^-$ $Br^-$ $I^-$<br>$SCN^-$ $Fe(CN)_6^{\equiv}$<br>$Fe(CN)_6^{\equiv}$ | Sales de Ca.y Ba sol. en soluc.neutra o alcal.Sales Cd insol.<br>$BO_2^-$ $Fe(CN)_6^{\equiv}$<br>$Fe(CN)_6^{\equiv}$ $S^-$ | Sales de Pb sol. en $AcONH_4$<br>$SO_4^=$ $CO_3^=$ $S_2O_3^=$<br>$BO_2^-$ $C_2O_4^=$<br>$CN^-$ $CrO_4^=$ |

| | GUIA TRAB.PRACTICOS QUIMIANAL.CUALITAT. (Engelder modificado) | DOBBINS-LJUNG | MARCHA PROPUESTA EN EL PRESENTE TRABAJO |
|---|---|---|---|
| | Sales sol.en $H_2O$ que no pptan. en reactivos anteriores | Sales de Ca,Ba y Cd sol. en $H_2O$, y sales Ag insol. en $H_2O$ y $HNO_3$ dil. | Sales de Pb insol. en react.anteriores |
| GRUPO IV | $CH_3COO^-$ $NO_3^-$ | $S_2O_3^=$ $Cl^-$ $CN^-$ | $F^-$ $S^=$ $Fe(CN)_6^{\equiv}$ |
| | $ClO_3^-$ $ClO_4^-$ | $SCN^-$ $Br^-$ $I^-$ | $AsO_2^-$ $AsO_4^{\equiv}$ $PO_4^{\equiv}$ |
| | | | $C_4H_4O_6^=$ $SO_3^=$ |
| | | | $SiO_3^-$ $CrO_4^=$ |
| GRUPO V | | Sales metálicas sol. en $H_2O$ y que no pptan. de la solución | |
| | | $NO_3^-$ $NO_2^-$ | |
| | | $ClO_3^-$ $ClO_4^-$ | |

- Ventajas de la marcha propuesta:

Es éste el primer intento en que se utiliza un único reactivo para el reconocimiento de aniones. Dicho reactivo posee la justa alcalinidad, conseguida con $OHNH_4$, para efectuar el est dio cualitativo sin grandes problemas de interferencias.

Resulta, por otra parte, la primera vez en que se intenta separar los aniones en grupos por tratamiento variado del precipitado obtenido donde se los puede identificar uno a continuación del otro.

Resuelve, por medio de las sales de plomo, problemas parciales de identificación, que son de interés analítico (p.ej. oxalato y tartrato).

- Inconvenientes:

Ioduro, cromato y oxalato -este último si no se trabaja en condiciones muy rigurosas- pueden aparecer en dos grupos conjuntamente, o no identificarse, como lo hemos puesto de manifiesto al tratar cada caso en particular, si la concentración es inferior a 2 mg/ml.

Arsenito, sulfito y ferrocianuro, por figurar en grupo donde existen aniones oxidantes, no se los puede identificar claramente en concentraciónes inferiores a 2 mg/ml.

Estos inconvenientes no son exclusivos, pues realizamos la identificación de aniones como la propone J.T.Dobbins en su libro "Semimicre Qualitative Analysis", y en iguales condiciones que la marcha propuesta, es decir, todos los aniones en una concentración de 2 mg/ml, en sus sales de sodio, potasio o amonio, y seg imos el esquema aconsejado por el autor. Disueltas las sales (ya se nota por la aparición de colores característicos, ciertas reacciones de óxido-reducción) se alcaliza con $(OH)_2Ca$, y se agrega acetato de calcio hasta completa precipitación. En el primer grupo hallamos los siguientes inconvenientes:

Anión sulfito: lo identificamos como $SO_4^{=}$, sin necesidad de agregar agua oxigenada, como aconseja Dobbins.

<u>Anión arsenito</u>: a veces nos resultó imposible reconocerlo, pues no precipita $S_3As_2$ por agregado de $SH_2$.

En el segundo grupo tuvimos problemas para reconocer nítidamente:

<u>Anión cromato</u>: pues gran parte de éste, se había reducido a $Cr^{+++}$.

En el tercer grupo hallamos inconvenientes en la identificación de:

<u>Aniones ferrocianuro y ferricianuro</u>: en la concentración que trabajamos es muy problemático el reconocimiento de ambos, por las reacciones comunes.

De acuerdo a lo que antecede, cuando se comienza una marcha de aniones disolviendo sales de metales alcalinos de veinte a veinticinco aniones aproximadamente, se producen ya reacciones de óxido-reducción, que en ciertos casos hace muy problemática la posterior identificación del anión correspondiente. O sea que no es un problema del presente trabajo en particular, sino general para todos los sistemas de aniones.

## CONCLUSIONES

Se pretende demostrar en este trabajo, que se puede realizar una marcha general de aniones utilizando un único reactivo precipitante: $(NO_3)_2Pb$ (con gotas de $OHNH_4$ 1:10 hasta justa turbidez). Luego, por la diferente solubilidad de las sales obtenidas de dicho catión, se pueden separar en cuatro grupos definidos. A continuación, se reconocen los aniones presentes con las reacciones comunes de la Química Analítica Cualitativa.

Es evidente que se presentan en la identificación los problemas inherentes a toda mezcla de aniones, como quedó especificado, y además existen ciertos aniones que aparecen en más de un grupo, que sólo se puede evitar, como en el caso del oxalato, luego de una técnica adecuada y paciente.

La aplicación didáctica de este sistema, traerá los inconvenientes lógicos enumerados en el trabajo, agravados por la poca experiencia de los estudiantes, pero por otra parte, ha de resultar satisfactorio debido a su sencillez.

## BIBLIOGRAFIA


(1) F.Calarco - Tesis Doctoral, 1950

(1a) F.Calarco, A.H.Guerrero - An.Asoc.Quím.Arg. T.41, marzo 1953 Nª199 -pgs.5 a 10.

(2) C.J.Sambucetti - Tesis Doctoral, 1952

(2a) C.J.Sambucetti, A.H.Guerrero - An.Asoc.Quím.Arg.T.42, junio 1954 Nª2,pgs.90 a 94; T.43, junio 1955 Nª208,pg.121.

(3) O.P.Blanco - Tesis Doctoral, 1956

(4) J.W.Warden - Jour.Am.Soc. 38, 310 (1916)

(5) J.J.Fox - Journ.Chem.Soc. 95, 378 (1909)

(6) A.A.Noyes, W.A.Whitcomb - Journ.Am.Chem.Soc. 27, 747 (1905)

(7) K.Sandved - Journ.Chem.Soc. 2, 2967 (1927)

(8) C.Blomberg - Chem.Weekblad, 11, 1030 (1914)

(9) T.B.Smith - "Analytical Process.A Physics-Chemical Interpretation".

(10) D.Tommasi - Bull.Soc.Chim. 34, 337 (1872)

(11) J.White - Bull.Soc.Chim. 34, 53 (1904)

(12) S.M.Edmonds, N.Birnbaum - Journ.Am.Chem.Soc. 62,2367 (1940)

(13) A.A.Noyes, F.H.Swift - "Quantitative Chemical Analysis of Inorganic Substances" (1947) pág.167.

(14) W.Scott - "Standards Methods of Chemical Analysis",5a.ed.1944 T.I pg.641-646; T.II pg.150.

(15) W.Scott, S.Alldredge - Ind.Eng.Chem.(An.Ed.) 3,32 (1931)

(16) J.Majdell - Am.Chimi.Appli. 37, 38 (1932)

(17) A.H.Guerrero, F.Ruth - An.Asoc.Quím.Arg. 36, 68 Nª 181

(18) A.H.Guerrero,- An.Asoc.Quím.Arg.

(19) S.S.Leiking, R.Meurmager, M.Cutler - Ind.Eng.Chem (An.Ed.) 14, 871 (1942)

(20) M.Urrea - "Separación cuantitativa de ferrocianuro, ferricianuro y tiocianato". Comunicación privada

(21) Berg, Lunde, Dans -"Métodos de análisis químico industrial"- Berlín. Trad.8a.ed.alemana, 1944.T.I, pg.133 (Trabajo de W. Böttger)

(22) J.Newton Friend (Editor) - "A Text Book of Inorganic Chemistry" Vol.V (1921)

(23) G.F.Gerbardt - Ann.Chim.Phys.-Vol.22,pg.505 (1948)

(24) A.Graham - Pogg.Annalen; 32, 51 (1834)

(25) Id.22 - Vol.I, pg.426

(26) F.Halm - Ber.Dtsch.Chem.Ges, 58, 2335 (1925)

(27) A. Vogel - "Química Analítica Cualitativa" Trad. 2a. ed. ing.

(28) Arthur Vogel - "Química Analítica Cualitativa" -Trad.2a.ed.inglesa, pg.323

(29) Guía Trabajos Prácticos - Cátedra Quím.Anál.Cualitativa - Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Edic.1958, pg.173

(30) Id.28, pg.344

(31) F.Treadwell, W.Hall - "Química Analítica Cualitativa". Trad. 9a.ed.inglesa, pg.422

(32) M.Burriel Martí - "Química Analítica Cualitativa". Ed.1953, pg.499

(33) J.T.Dobbins - "Semimicre Qualitative Analysis", Ed.1956,pg.313

(34) Id.28, pg.330

(35) Id.29, pg.154

(36) Id.32, pg.427

(37) Id.29, pg.213

(38) Luis J.Curtman - "Análisis Químico Cualitativo".