

F. OBERHAUSER B. y D. BARTET P.

Cátedra de Química Inorgánica del Instituto Pedagógico. Universidad de Chile

#### IV. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA SEPARACION CROMATOGRAFICA SOBRE PAPEL DE LOS CATIONES QUE PRECIPITAN EN MEDIO ACIDO CON HIDROGENO SULFURADO

**I**NTRODUCCION. En la marcha analítica cualitativa se presentan muchos inconvenientes en la precipitación de los cationes al estado de sulfuro en medio ácido con el ácido sulfhídrico. Primero: se debe ajustar la acidez; segundo: deben estar ausentes iones oxidantes, que dejan azufre libre, el cual perturba la marcha y tercero: el sulfuro de cadmio pasa con facilidad al estado coloidal.

Para eliminar estas dificultades y la necesidad de trabajar con soluciones algo concentradas, hemos recurrido a la "Cromatografía sobre papel" aplicada a la separación de los cationes que precipitan en medio ácido con el  $H_2S$ .

El método analítico de cromatografía ha experimentado un auge extraordinario por la simplicidad de su técnica; en su realización se necesita poco tiempo y constituye un excelente método microquímico. Elegimos la cromatografía ascendente por disponer de aparatos apropiados.

##### TERMINOLOGÍA.

a) *Cromatograma*: Es el espectro de manchas coloreadas retenidas en la tira de papel;

b) *Desarrollo del cromatograma*: Es la fase en que se separan los cationes ya retenidos mediante solventes adecuados;

c) *Revelado*: Es la operación que consiste en localizar y hacer visibles las manchas de sustancias incoloras, y

d) *Rf*: Es la relación que existe entre la altura alcanzada por la mancha y la altura alcanzada por el solvente.

##### PARTE EXPERIMENTAL.

###### 1) *Material de trabajo utilizado*:

a) Cámaras para cromatografiar: Disponíamos para este objeto de cilindros de vidrio, cuya altura pasaba de los 40 cm y

de 12 a 15 cm de diámetro. El solvente puede ser colocado en su interior sin otro dispositivo especial. Para cerrarlas hemos utilizado papel de celofán;

b) Papel: Whatman N° 1 y Schleicher y Schuell N° 2043 b;

c) Soluciones: Hemos trabajado con nitratos de Hg, Pb, Cu, etc. y con cloruros en los casos de As, Sb y Sn. La concentración es de 1% del catión, y

d) Solvente: Después de muchos ensayos, empleamos, con buenos resultados, el solvente formado por 90 cc de etanol y 10 cc de HCl 3 n. El ácido escogido tiene gran importancia por la posibilidad de formar con los cationes, ya sea sales complejas o sales insolubles; en el primer caso el Rf aumenta y en el segundo disminuye.

2. *Separación de los cationes*: Nuestra primera tarea consistió en ubicar cada catión por separado en el cromatograma, es decir, medir sus respectivos Rf. Luego procedimos a mezclar estos cationes en una solución para ver ahora la ubicación de ellos en el cromatograma general.

La primera operación nos mostró:

a) Que el  $Hg^{+1}$  se oxida a  $Hg^{+2}$  durante el desarrollo del cromatograma. Debido a esta oxidación decidimos no incluir el catión mercurioso y, además, porque en una muestra natural nunca tendremos tal catión, y

b) Que los cationes  $As^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$  y  $Sn^{+2}$  dan Rf tan próximos a los otros, que es preferible separarlos en un cromatograma diferente.

*Técnica*: Hemos cortado tiras de papel filtro de una medida standard: 6 cm de ancho por 30 cm de largo. En uno de los extremos marcamos una línea a 2,5 cm del borde y con una pipeta de 0,1 ml colocamos una gota con el catión, cuyo Rf queríamos medir. La gota contiene 0,0005 g del catión; el diámetro de la mancha es de 0,8 cm.

Una vez seca la gota, introducimos la tira en la cámara de tal manera que se sumergiera menos de 0,5 cm en el solvente. Así dejamos la tira unas 8 horas para que el solvente llegase a una altura de 20 a 21 cm. En ese momento retiramos la tira y la secamos, a fin de eliminar el solvente y, por lo tanto, la acidez. En seguida la revelamos bañándola en una solución acuosa concentrada de H<sub>2</sub>S.

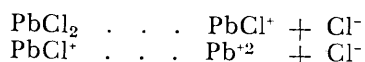
*Determinación de los Rf y separación de los cationes del 1º y 2º grupo:*

1) *Catión plata:* Este catión forma con el HCl del solvente un precipitado de AgCl, que no es arrastrado y queda en el mismo sitio en que se coloca la gota. El revelado se puede hacer por:

a) Exposición a la luz y aparece entonces una coloración blanco-azulada de plata reducida, y

b) Baño en solución de H<sub>2</sub>S; aparece el Ag<sub>2</sub>S.

2) *Catión plumboso:* El Pb<sup>+2</sup> forma con el HCl un precipitado de PbCl<sub>2</sub>, que a 20º y en la solución 3 n de HCl se disuelve entre 1,2 y 1,4 g por litro. En la solución el PbCl<sub>2</sub> se ioniza de la siguiente manera:



Esto explica por qué el Pb sube durante el desarrollo del cromatograma. Con H<sub>2</sub>S da una mancha de color pardo oscuro de PbS.

Los Rf que obtuvimos son los siguientes:

<i>Papel Whatman Nº 1</i>	<i>Papel Schleicher Schuell 2043 b</i>
0,088	0,107
0,096	0,117
0,100	0,117
0,104	0,117

3) *Catión cúprico:* Los Rf obtenidos son:

<i>Papel Whatman Nº 1</i>	<i>Papel Schleicher Schuell 2043 b</i>
0,344	0,233
0,349	0,239
0,353	0,239
0,362	0,250

Para revelar las tiras dispusimos de dos medios:

a) La solución de H<sub>2</sub>S que da una mancha de color café de CuS, y

b) Al calentar suavemente aparece una coloración amarilla, que corresponde al CuCl<sub>2</sub> anhidro.

4) *Catión bismutoso:* Forma con el HCl iones complejos: el ácido clorobismutoso, lo que permite explicar por qué el Bi<sup>+3</sup> aparece tan distanciado del punto donde se colocó la gota. Con el H<sub>2</sub>S da una mancha café claro; ésta se caracteriza por crecer bastante y en el extremo superior se abre en dos ramas.

Los Rf son:

<i>Papel Whatman Nº 1</i>	<i>Papel Schleicher Schuell 2043 b</i>
0,498	0,568
0,509	0,568
0,515	0,574
0,519	0,579

5) *Catión cadmio:* Este catión se desplaza conservando el diámetro original de la mancha y tiene la propiedad de formar autocomplejos Cd[CdCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, razón por la que asciende bastante en el cromatograma.

Los Rf son:

<i>Papel Whatman Nº 1</i>	<i>Papel Schleicher Schuell 2043 b</i>
0,641	0,673
0,654	0,674
0,627	0,675
0,609	0,686

6) *Catión mercurico:* Este catión llega casi hasta el mismo punto que alcanza el solvente y ello se debe posiblemente a que el HgCl<sub>2</sub> es muy soluble en etanol. La mancha presenta la forma de una V, cuyas ramas son bien abiertas; con el H<sub>2</sub>S da color negro.

Los Rf obtenidos son:

<i>Papel Whatman Nº 1</i>	<i>Papel Schleicher Schuell 2043 b</i>
0,737	0,673
0,737	0,684
0,762	0,694
0,762	0,699

Por los datos obtenidos puede observarse que los Rf de estos cationes no varían sensiblemente con los dos tipos de papel empleado.

Conocidos los Rf, preparamos una solución con los nitratos de los seis cationes en estudio para ver si cada catión conserva su Rf en el cromatograma en conjunto. Los resultados obtenidos se indican en el cuadro de los Rf de los cationes aislados y en conjunto:

Catión	Rf de los cationes aislados	Rf de los cationes en mezcla
Hg <sup>+2</sup>	0,714	0,707
Cd <sup>+2</sup>	0,633	0,669
Bi <sup>+3</sup>	0,501	0,627
Cu <sup>+2</sup>	0,352	0,381
Pb <sup>+2</sup>	0,097	0,152
Ag <sup>+</sup>	0,000	0,000

Los Rf sufren cierta variación cuando los cationes están mezclados sin cambiar la ubicación de los cationes en el cromatograma.

*Determinación de los Rf y separación de los cationes del subgrupo B:* Primero determinamos los Rf de los cationes con su menor valencia y luego los Rf de los cationes con su mayor valencia.

1) *Rf y separación de As<sup>+3</sup>, Sb<sup>+3</sup>, Sn<sup>+2</sup>:* El Rf del As<sup>+3</sup> es menor que los Rf de los otros cationes, pero al mezclarlos asciende hasta la misma altura del Sb<sup>+3</sup>; por esta razón lo separamos antes de hacer el cromatograma. Para ello seguimos la siguiente técnica:

Se agita la mezcla con CCl<sub>4</sub> y se le extrae con una pipeta bien seca; la operación se repite unas tres veces. Se evapora el CCl<sub>4</sub> al baño María casi hasta sequedad, el residuo se disuelve en HCl y se practica el ensayo de Gutzeit para el arsénico.

Cuadro con los Rf de Sn<sup>+2</sup> y Sb<sup>+3</sup> aislados y juntos:

Catión	Papel Whatman N° 1	Papel S. S. 2043 b	En mezcla
Sn <sup>+2</sup>	0,791	0,766	0,800
	0,793	0,766	
	0,793	0,787	
	0,800	0,787	
Sb <sup>+3</sup>	0,630	0,583	0,685
	0,630	0,583	
	0,650	0,601	
	0,650	0,601	

Los Rf indican ahora una buena separación de los cationes.

2) *Rf y separación de As<sup>+5</sup>, Sb<sup>+5</sup>, Sn<sup>+4</sup>:* Los Rf de éstos nos resultaron muy cercanos, de modo que no se separan uno del otro. La acidez del solvente no es suficiente para evitar la hidrólisis, por lo que antes de realizar la cromatografía de estos cationes los redujimos a la valencia inferior con SO<sub>2</sub>.