

# PRÁCTICA 3

## MARCHA ANALÍTICA DE CATIONES: GRUPOS I Y III

### Introducción

La marcha analítica de cationes es una técnica de análisis cualitativo que permite la separación e identificación de los cationes presentes en una muestra. Consiste en una serie de pasos sistemáticos basados en reacciones químicas las cuales permiten en primer lugar separar cada catión constituyente de la muestra aprovechando ciertas propiedades particulares como lo es la solubilidad y el pH, y en segundo lugar identificarlos mediante reacciones específicas de cada catión.

Los cationes son clasificados en cinco grupos de acuerdo a su comportamiento frente a ciertos reactivos, principalmente frente al ácido clorhídrico, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio y carbonato de amonio. La clasificación se basa en si la reacción entre los cationes y el reactivo promueve o no la formación de un precipitado, es decir, se basa en la diferencia de solubilidades de los cloruros, sulfuros y carbonatos formados. Los cinco grupos que constituyen la marcha analítica de cationes son los siguientes:

**Grupo I.** Este grupo está constituido por iones plata ( $\text{Ag}^+$ ), mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) y plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), los cuales se caracterizan por formar precipitados en presencia de ácido clorhídrico diluido.

**Grupo II.** Los iones que conforman este grupo generan precipitados al hacerlos reaccionar con sulfuro de hidrógeno en un medio ligeramente ácido. Los cationes que integran el mismo son: mercurio ( $\text{Hg}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), bismuto ( $\text{Bi}^{3+}$ ), cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), antimonio III y V ( $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ ), arsénico III y V ( $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$ ) y estaño II y IV ( $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ ). A su vez, dichos cationes se clasifican en dos subgrupos: el subgrupo IIa que incluye los primeros cuatro cationes y el subgrupo IIb que incluye los seis cationes restantes. Esta sub clasificación responde a la diferencia de solubilidad que tienen ambos grupos

en presencia de polisulfuro de amonio. El grupo IIb se caracteriza por ser soluble en dicho reactivo mientras que el grupo IIa no lo es.

**Grupo III.** Este grupo está integrado por los iones cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), hierro II y III ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ), zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) y manganeso ( $\text{Mn}^{2+}$ ). En este grupo los cationes precipitan al hacerlos reaccionar con sulfuro de amonio en medio neutro o amoniacal.

**Grupo IV.** Conformado por los cationes calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) y bario ( $\text{Ba}^{2+}$ ) los cuales reaccionan con carbonato de amonio en presencia de cloruro de amonio en medio neutro o ligeramente ácido para generar un precipitado.

**Grupo V.** Este grupo está conformado por aquellos cationes comunes que no reaccionan con los reactivos mencionados en los grupos anteriores. Estos cationes son: el litio ( $\text{Li}^+$ ), el magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), el sodio ( $\text{Na}^+$ ), el potasio ( $\text{K}^+$ ), el hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) y el ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ).

En este trabajo experimental se pretende que el estudiante lleve a cabo la separación e identificación de los cationes del grupo I y III de una muestra problema suministrada, haciéndola reaccionar con los reactivos apropiados. Al finalizar la experiencia el estudiante debe ser capaz de identificar los componentes de una muestra cualquiera aplicando los reactivos característicos de cada grupo.

## **Objetivos Generales**

- Conocer y aplicar el método analítico de identificación cualitativa de iones en solución acuosa conocido como Marcha Analítica.
- Separar e identificar los iones Plata, Plomo, Mercurioso presentes en el lixiviado de un espécimen metálico.
- Separar e identificar los iones ferroso y Níquel presentes en el lixiviado de un espécimen metálico.
- Distinguir los diferentes grupos de cationes de acuerdo a su reactividad, solubilidad y capacidad de formar complejos.
- Usar los conceptos de solubilidad y constante de producto de solubilidad para explicar los fenómenos observados durante la aplicación de la marcha analítica.

## Equipos, Reactivos y Material de Laboratorio

### Equipos

Campana de extracción de Gases

Centrífuga

Plancha de Calentamiento con agitación

### Reactivos

HCl 37%

K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> pa

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> pa

NH<sub>3</sub> 25% (NH<sub>4</sub>OH)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%

KSCN pa

HNO<sub>3</sub> 65%

Tioacetamida pa

Dimetilglioxima

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95 – 97%

NH<sub>4</sub>Cl pa

CH<sub>3</sub>COOH Glacial

NaOH pa

### Soluciones

HCl 6M

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 M

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9M

HCl 3M

HCl 6 M

CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 3 M

Tioacetamida al 10%

KSCN 0.2 M

K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0.5M

NH<sub>4</sub>Cl 4M

Dimetilglioxima 1%

HNO<sub>3</sub> 3M

NaOH 6M

### Material de Laboratorio

Papel indicador de pH

Varillas de vidrio

Tubos de Ensayo

Rejilla Porta-Tubos

Pinza de madera para tubos

Goteros

## Metodología Experimental

**ANÁLISIS DEL GRUPO I DE CATIONES: Ag<sup>+</sup> (plata); Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> (mercurioso); Pb<sup>+2</sup> (plomo)**

**Precipitación de cationes del grupo I. (Se identifica únicamente plata y plomo)**

A 10 gotas (0.5 mL) de la muestra problema agregue 15 gotas de agua destilada y 2 gotas de solución de HCl 6M. Agite y centrifugue. Sin descartar la solución sobrenadante deje escurrir una gota de HCl 6M por las paredes del tubo de ensayo. Si

la solución no se enturbia todos los cationes del grupo I precipitaron completamente. Si se forma más precipitado (solución turbia), agregue otra gota de HCl 6M, agite y centrifugue. Repita la operación hasta tanto no se forme más precipitado en el líquido sobrenadante. Descarte la solución clara que queda sobre el precipitado.

SI SE LES HA DICHO QUE EN LA SOLUCIÓN ORIGINAL SOLO EXISTEN CATIONES DEL GRUPO I, ESTA SOLUCIÓN CLARA SE PUEDE DESECHAR. SI EXISTEN CATIONES DE OTROS GRUPOS, DEBE GUARDARLA PARA SU ANÁLISIS POSTERIOR.

### **Separación de $\text{PbCl}_2$ del $\text{AgCl}$ y $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$**

Agregue al precipitado que queda en el tubo de ensayo 20 gotas de agua destilada. Caliente el tubo de ensayo por 4 minutos en un baño de María, agitando el contenido del tubo con un agitador de vidrio para disolver el  $\text{PbCl}_2$  precipitado, tratando de no perder precipitado ni solución.

Saque rápidamente el tubo de ensayo del baño María y centrifugue por no más de 30 segundos. Separe en otro tubo de ensayo la solución clara (S2) que contiene el  $\text{PbCl}_2$  disuelto. El precipitado que queda (P2) será  $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y no habrá  $\text{PbCl}_2$  si todo se ha solubilizado. La solución (S2) contendrá  $\text{PbCl}_2$  solubilizado y deberá guardarla para identificar en ella la presencia del  $\text{Pb}^{2+}$ .

### **Identificación de Plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ )**

A la solución S2 agregue 6 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9M. La formación de un precipitado blanco, granuloso de  $\text{PbSO}_4$  es evidencia de que el plomo está presente. Centrifugue, decante y descarte la solución, al precipitado agréguele gota a gota solución de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  3M hasta que se disuelva todo el precipitado, a esta solución agregue 1 gota de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.5M. La formación de un precipitado amarillo de  $\text{PbCrO}_4$  confirma la presencia del ion plomo.

### **Separación del $\text{AgCl}$ y del $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .**

Lave el precipitado P2 con 1ml de agua caliente, agite. Centrifugue. Decante y descarte la solución; repita el procedimiento. Agregue al precipitado lavado 5 gotas de agua destilada y agregue 5 gotas de solución de  $\text{NH}_3$  concentrado. Agite. Centrifugue y decante la solución (S3) en otro tubo de ensayo.

El precipitado (P3) remanente, gris oscuro o negro prueba la presencia de iones mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) en la muestra. Si el precipitado formado es blanco o al agregar el

$\text{NH}_3$  concentrado se disuelve todo el precipitado existente indica que en la muestra no había iones de  $\text{Hg}_2^{2+}$ . La solución (S3) contiene el complejo amoniacal  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

#### **Identificación de la Plata ( $\text{Ag}^+$ )**

A la solución (S3), con mucha precaución, agregue  $\text{HNO}_3$  3M dejando escurrir 3 gotas por las paredes del tubo, y agite en cada adición suavemente con el agitador de vidrio, pruebe la acidez de la solución tocando con el agitador un trozo de papel indicador de pH. Si la solución no está ácida, continúe la adición de ácido hasta acidificarla; si se forma un precipitado blanco será  $\text{AgCl}$ , lo cual prueba que había ion plata en la muestra.

#### **Identificación del Mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ )**

El precipitado (P3) está formado por una mezcla de  $(\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl} + \text{Hg}$ . Disuélvalo con 12 gotas de agua regia (3 gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 9 gotas de  $\text{HCl}$  concentrado). Coloque el líquido en una cápsula de porcelana y evapórelo a llama pequeña hasta casi sequedad, enfríe. Añada 5 gotas de agua, transfiera a un tubo de ensayo, centrifugue y añada a la solución clara 3 gotas  $\text{SnCl}_2$ . Un precipitado blanco que puede pasar a gris o negro confirma la presencia de ion mercurioso.

**ANÁLISIS DEL GRUPO III DE CATIONES:  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (hierro II y III);  $\text{Ni}^{2+}$  (níquel);  $\text{Co}^{2+}$  (cobalto);  $\text{Mn}^{2+}$  (manganeso);  $\text{Cr}^{2+}$  (cromo);  $\text{Zn}^{2+}$  (zinc).**

#### **Precipitación del grupo III**

A 1 ml de la solución que contiene solo los cationes del Grupo III agregue 10 gotas de solución 4M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y agite la solución, añada  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3$ ) concentrado gota a gota agitando y probando la acidez con papel indicador después de cada adición, hasta un pH aproximado de 9 (justo alcalina), añada 1 gota más de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Añada 20 gotas de agua destilada caliente y mezcle bien. Centrifugue (observe el color de la solución y del precipitado) y sin decantar el líquido agregue 8 – 10 gotas de solución de tioacetamida al 10%, agite vigorosamente, caliente el tubo a B.M. por 2 minutos, observando los diferentes colores que toma la solución a medida que ocurre la precipitación de los diferentes sulfuros.

Centrifugue y agregue a la solución sobrenadante, con cuidado, 1 gota de tioacetamida, si se forma precipitado agregue 2 gotas más, agite, centrifugue, decante.

Lave el precipitado con solución 1M de acetato de amonio y agua.

Al precipitado (P1) que se encuentra en el tubo de ensayo agregue 10 gotas de HCl concentrado, y agite; si el precipitado no se disuelve completamente añada HNO<sub>3</sub> concentrado, gota a gota agitando hasta su completa disolución (obtención de una solución verdosa transparente), Solución (S1).

### **Separación del Grupo III en los subgrupos III-A y III-B**

Añada a (S1) una solución de NaOH 6M, mezclando bien, hasta que la solución sea fuertemente alcalina. Si se forma una pasta añada 10 a 20 gotas de agua destilada y agite bien. Centrifugue pero no decante, note el color del precipitado.

Añada 4 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% y agite muy bien, caliente a B.M. por 4 - 5 minutos, hasta que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se descomponga (Cuidado cuando la solución hierve!; puede salpicar, por tanto mientras calienta agite el contenido del tubo con una varilla de vidrio y mantenga la boca del tubo, lejos de Ud. y de sus compañeros). Reponga el agua evaporada. Centrifugue y decante la solución (S2) (que será de un color amarillo y contendrá el subgrupo III-A) a otro tubo de ensayo. El Precipitado (P2) (verde negruzco, contendrá los cationes del Subgrupo III-B).

### **ANÁLISIS DEL SUBGRUPO III-B**

Al precipitado (P2) añada 20 gotas de HNO<sub>3</sub> 6M, mezcle bien. Caliente el tubo de ensayo a B.M. durante 1 minuto, agregue 1 ó 2 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% y caliente hasta que el precipitado se disuelva totalmente. Añada 10 gotas de agua y enfríe. Note el color de la solución y divídala en 4 porciones aproximadamente iguales.

#### 1ª Porción. Identificación del Fe

A una de las porciones, añada solución de KSCN 0.2M hasta que la solución se torne de color rojo sangre, por la formación del Fe(SCN)<sup>2+</sup> que prueba la presencia del ión Hierro.

#### 2ª Porción. Identificación del Co

Añada NaF a otra de las porciones hasta saturar la solución, mezcle bien. Añada solución saturada de NH<sub>4</sub>SCN en alcohol etílico hasta que la solución se torne de color azul, por la formación de Co(SCN)<sub>4</sub><sup>-2</sup>, que prueba la presencia del ión cobalto.

#### 3ª Porción. Identificación del Ni

A la tercera porción, añada 12 gotas de NH<sub>3</sub> concentrado, cerciórese que la solución está básica, si se forma algún precipitado, centrifugue y decante y descarte el precipitado. A la solución clara, añada 2 - 4 gotas de dimetilglioxima, mezcle y deje

reposar por 1 minuto. La formación de un precipitado rojo fresa de dimetilgloxamato de níquel prueba la presencia del ión Níquel.

#### 4ª Porción. Identificación del Mn

Diluya la cuarta porción con un volumen igual de agua. Añada 2 gotas de  $\text{HNO}_3$  3M, mezcle bien. Con la punta de la varilla de vidrio, bien limpia, tome una pequeña cantidad de  $\text{NaBiO}_3$  y añádala a la solución, mezcle bien y deje reposar por 1 minuto. La solución se tornará rosada-violeta por la formación de  $\text{MnO}_4^-$ , que prueba la presencia del ión Manganeseo.

### **ANALISIS del SUBGRUPO III-A**

#### **Separación del Aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ )**

Agregue a la mitad de la solución que contiene los cloro-complejos de los cationes del subgrupo III-B (S2),  $\text{HNO}_3$  concentrado gota a gota y agitando (probando la acidez con papel indicador a cada adición) hasta que la solución sea ligeramente ácida (pH aproximado a 4 - 5). Añada entonces  $\text{NH}_3$  concentrado hasta que la solución sea fuertemente alcalina. Agite por alrededor de un minuto, si el aluminio está presente se forma un precipitado gelatinoso y opaco casi imperceptible de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Centrifugue y decante la solución (que debe ser amarilla y contener al cromo y al zinc) a otro tubo de ensayo. Si el precipitado es verde, debe tratarlo con algunas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , centrifugar y decantar.

#### **Identificación del Aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ )**

Lave el precipitado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  2 veces con 5 gotas de agua caliente, centrifugue y descarte las aguas de lavado. Agregue, al precipitado, 5 gotas de solución 3M de  $\text{HNO}_3$ , agite, todo el precipitado se debe disolver, si no, centrifugue y decante, y al líquido claro añada 2 - 3 gotas de solución de almidón, agite bien, agregue solución 6M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , gota a gota, agitando hasta que la solución sea ligeramente alcalina (pH aproximado de 8). Centrifugue. La formación de un precipitado rojo fresa indica la presencia del ión aluminio.

#### **Separación del cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) del Zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ )**

A la solución amarilla añádale 6 - 7 gotas de solución 0.2M de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ). Agite vigorosamente, centrifugue y decante la solución sobrenadante, que debe ser clara, a otro tubo de ensayo. El precipitado contendrá el cromo como cromato de bario ( $\text{BaCrO}_4$ ) y la solución clara contendrá al zinc.

### **Identificación del (Cr<sup>3+</sup>)**

Lave el precipitado con agua caliente, añada 3 gotas de HNO<sub>3</sub> 3M, caliente a B.M. suavemente y agite por un minuto, el precipitado debe disolverse. Agregue 10 gotas de agua destilada, mezcle bien y enfríe el tubo bajo el chorro del grifo y añada 10 gotas de algún solvente orgánico (éter u octanol). Agregue 1 gota de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%, mezcle vigorosamente de inmediato, y deje en reposo. La coloración de la capa de solvente orgánico, azul intenso, debida al CrO<sub>5</sub> confirma la presencia del ión Cromo.

### **Identificación del Zinc (Zn<sup>2+</sup>)**

A 3 gotas de la solución que contiene el Zn<sup>2+</sup> agregue HCl 6M gota a gota hasta que la solución esté ligeramente ácida. Añada 2 - 3 gotas de solución de Na<sub>2</sub>S al 5%, agite. La formación de un precipitado blanco o casi blanco confirma la presencia del ión zinc.

## **Manejo y análisis de datos**

Debido a la naturaleza cualitativa de los procedimientos realizados, no tiene ningún resultado numérico. Sin embargo, debe registrar todas las observaciones acerca del color y apariencia de los precipitados y soluciones, la liberación de gases y calor, etc. Estas observaciones deben ser usadas para enriquecer las explicaciones de los fenómenos químicos que se aprovechan para separar los grupos de cationes y cada una de las especies iónicas entre sí.

## **Indicaciones para la elaboración del informe**

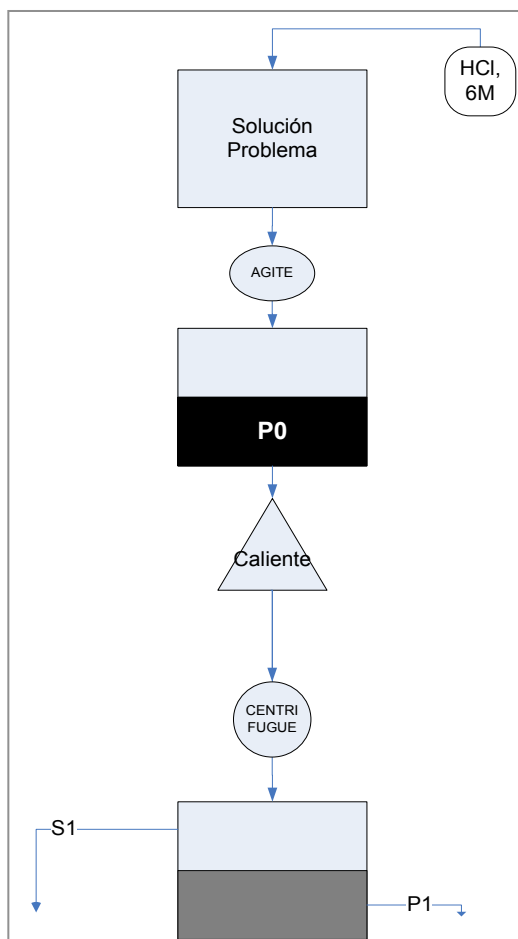
### **Contenido teórico que debe estar presente en la introducción y ser usado para la discusión de resultados**

¿Qué es la solubilidad y de qué variables depende? ¿Cuáles de las sales de cationes metálicos son solubles en medios acuosos y por qué? ¿Qué es el producto de solubilidad K<sub>ps</sub> y qué relación guarda con la solubilidad de las sales? ¿Cómo se puede usar el K<sub>ps</sub> para determinar el orden de precipitación de una serie de sales? ¿Cómo se clasifican los cationes en la marcha analítica y en qué se basa la clasificación? ¿Qué cationes forman parte de los Grupos I y III? ¿Qué características distinguen a los cationes del Grupo I de los cationes del Grupo III? ¿Cuál es la utilidad de la marcha analítica como análisis químico cualitativo? ¿En qué casos se usaría?



### Información a incluir en la sección de materiales y métodos

Sólo para esta práctica, puede sustituir la descripción del procedimiento experimental por un flujo grama donde indique las diferentes etapas de la marcha analítica. Observe la figura 9.1 de referencia que se muestra a continuación.



Puede elaborarlo a mano o usando las herramientas de su software favorito (Word, Power Point, Visio, etc.) No indique cantidades de gotas, solo nombre y concentración de los reactivos usados.

En un aparte responda a las siguientes preguntas ¿Qué es una centrifuga? ¿Cómo funciona? ¿Cuál es su utilidad en los procedimientos analíticos?

**Figura 9.1** Ejemplo para la elaboración del flujo grama descriptivo del procedimiento experimental

### Preguntas a las que debe dar respuesta en su discusión de resultados

En esta sección debe ofrecer una explicación basada en fenómenos químicos, para todos y cada uno de los pasos de la marcha analítica. Por ejemplo, de existir dilución de sales por calentamiento, ¿cuál es el cambio en la solubilidad, expresado en g/L? En el caso de la precipitación simultánea de sales/hidróxidos insolubles ¿cuál es el orden de precipitación de acuerdo al valor del  $K_{ps}$  de los compuestos? En el caso de formación/dilución de precipitados por reacción, debe indicar el estado de existencia de cada reactivo y producto, por ejemplo, sólido (s), gas(g), solución (ac). En caso de que

un producto de reacción permanezca en solución, debe explicar por qué. En caso de que ocurra la formación de un precipitado debe indicar su color y apariencia esperada (por ejemplo blanco gelatinoso). Use sus observaciones experimentales para enriquecer la información presentada en esta sección.

¿Cuáles son los cationes del Grupo I y del Grupo III? ¿Cuál es la configuración electrónica de los cationes de los Grupos I y III? ¿Qué semejanzas y/o diferencias observa entre las configuraciones? ¿Qué influencia tiene esta configuración electrónica sobre la solubilidad de las sales de los cationes?

¿En que fenómenos está basada la separación entre sí de los cationes del grupo I? Explique detalladamente si se trata de diferencias de solubilidad, formación de complejos, formación de precipitados, etc. ¿Qué rol juega el ión amonio en la separación del ión plata de la solución? ¿Qué comportamiento presenta el complejo amoniacal del ión plata? ¿Qué reacciones permiten confirmar la presencia de los cationes del grupo I? ¿Qué reacciones permiten confirmar la presencia de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  del grupo III? ¿Qué es un quelato y un agente quelante? ¿Por qué los quelatos presentan color al estar en solución? ¿Qué rol juega el tiocianato de potasio en la identificación del ión ferroso? ¿Qué rol juega la dimetilglioxima en la identificación del ión níquel en solución? ¿Cuál es la fórmula de la dimetilglioxima?

¿Qué sugerencias/recomendaciones podría realizar para mejorar el procedimiento experimental seguido en esta práctica?

## Referencias

- Alexéiev, V.N. (1975). Semimicroanálisis Químico Cualitativo. Editorial MIR, Moscú, URSS, Capítulo VI.
- Curtman, Luís J. (1959). Análisis Químico Cualitativo. Manuel Marín y Cía, Editores. España, p.p.143-160, 198-238.

## Anexos

Incluya en esta sección una tabla con las propiedades fisicoquímica de todas las sales/hidróxidos precipitadas durante la marcha (temperatura de fusión, color, forma cristalina, etc.) Use un manual de propiedades para compuestos químicos. Igualmente, no olvide anexar las observaciones realizadas en el laboratorio. Puede escanear las hojas e introducirlas aquí o entregarlas en físico en la próxima práctica.