

### Reacciones de precipitación

Recibe el nombre de precipitación la aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien por adición de un reactivo que forme un producto insoluble con alguno de los iones de la disolución, o bien por concentración del mismo líquido hasta sobrepasar la saturación. Al producto sólido originado se le denomina precipitado.

Las reacciones de precipitación por interacción química de especies para formar un producto poco soluble tienen gran importancia en análisis químico, utilizándose tanto para la identificación y separación de iones en disolución (finalidad cualitativa) como para la determinación de iones por valoraciones de precipitación o análisis gravimétrico (finalidad cuantitativa).

En este tema se tratan las reacciones químicas de precipitación estudiando los equilibrios sólido-disolución saturada con objeto de poder predecir estas reacciones y examinar algunas de las aplicaciones de las mismas. Para estudiar las leyes que regulan estos equilibrios químicos heterogéneos que tienen lugar entre una fase sólida y una líquida, hay que definir los conceptos de solubilidad y producto de solubilidad.

### Solubilidad y producto de solubilidad

La solubilidad de un sólido se define como la cantidad o concentración de sólido contenida en una disolución en la que se encuentra el sólido en equilibrio con las especies disueltas. Normalmente se expresa en g/L o mol/L.

Consideramos el caso de un compuesto poco soluble (MA) en el seno de una disolución acuosa, el cual se disuelve y disocia de acuerdo con los siguientes equilibrios:



Se alcanza una situación de equilibrio dinámica entre el sólido, la parte soluble no disociada y los iones en disolución. Como la actividad del sólido bajo determinadas condiciones, es constante, también deberán ser constantes la actividad de la parte soluble no disociada y el producto de las actividades iónicas.

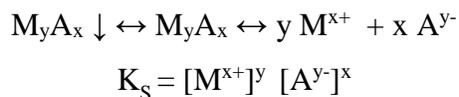
$$|MA| = \text{cte.} \quad ; \quad |M| |A| = \text{cte.} \quad , \quad [M^+] [A^-] f_M^+ \cdot f_A^- = \text{cte.}$$

la fuerza iónica es tan baja que los coeficientes de actividad tienden a tomar el valor 1 :

$$f_M^+ = f_A^- = 1 \quad ; \quad \text{entonces} \quad [M^+] [A^-] = K_s \quad ; \quad pM^+ + pA^- = pK_s$$

Si la solubilidad es pequeña, la disolución saturada es muy diluida, y las actividades pueden ser igualadas a concentraciones. Así pues, se llega a la conclusión de que en este caso el producto de las concentraciones de los iones en disolución es igual a una constante, denominada **Producto de Solubilidad** ( $K_S$ ).

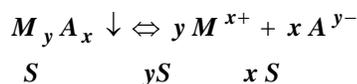
En el caso de un electrolito general  $M_yA_x$



*Así, el producto de solubilidad de una especie química poco soluble, en agua pura, y a una temperatura dada, es una constante igual al producto de las concentraciones de los iones elevadas a sus respectivos coeficientes dados por la disociación iónica del precipitado.*

La solubilidad representa la cantidad de sólido disuelto en una disolución saturada en equilibrio con un precipitado. La solubilidad de un precipitado es igual a la suma de la solubilidad iónica y la solubilidad covalente, aunque esta última es generalmente despreciable, ya que la cantidad de sólido disuelto no disociado es normalmente pequeña.

Producto de solubilidad y solubilidad son dos magnitudes que miden la intensidad de un mismo proceso, el proceso de disolución. Cuando la parte soluble no disociada es pequeña y los iones no están sometidos a reacciones secundarias, la relación entre solubilidad y producto de solubilidad es sencilla.



Siendo  $S$  la solubilidad

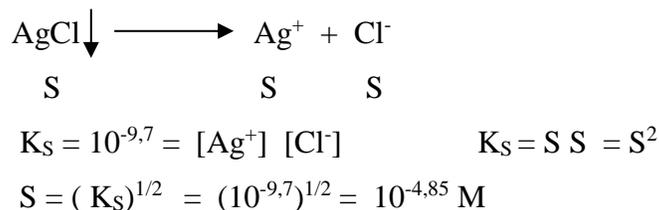
$$K_S = [M^{x+}]^y [A^{y-}]^x = (yS)^y (xS)^x = y^y x^x S^{(y+x)}$$

$$S = (y+x) \sqrt{\frac{K_S}{y^y x^x}}$$

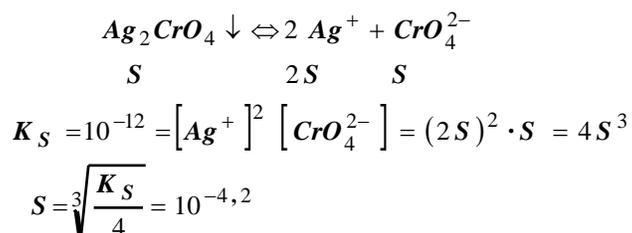
En principio, se podría pensar que cuando menor sea el producto de solubilidad de una especie, menor será su solubilidad molar, esto es, su molaridad en una disolución acuosa saturada. Pero no es siempre cierto que sea más soluble un soluto con un valor de  $K_S$  mayor que otro con un valor menor. Si los solutos que se comparan son del mismo tipo (tienen la misma estequiometría) sus solubilidades molares estarán relacionadas de la misma forma que sus valores de  $K_S$ , es decir, el soluto con el mayor valor de  $K_S$  tendrá la

solubilidad mayor. Si los solutos no son del mismo tipo, hay que calcular cada solubilidad molar y comparar los resultados. Veamos el caso concreto de la solubilidad del cloruro y del cromato de plata.

*Solubilidad del cloruro de plata*



*Solubilidad del cromato de plata*



Después de considerar las dos magnitudes  $K_S$  y  $S$ , veamos las aplicaciones analíticas que tiene el producto de solubilidad:

- Condiciones de precipitación y disolución.
- Comienzo y final de la precipitación (o de disolución)
- Precipitación fraccionada.

***Condiciones de precipitación y disolución.***

Puesto que  $K_S$  rige el equilibrio que se establece en una disolución saturada, si este equilibrio se rompe por disminución de las concentraciones iónicas de la parte disuelta, se disolverá más sólido hasta recuperar el equilibrio. Si aumentan dichas concentraciones iónicas precipitará la parte disuelta hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. Por lo tanto, utilizando esta constante se puede predecir si tiene lugar o no la aparición de un precipitado. Así, si  $K_S < [M^{x+}]^y [A^{y-}]$ , la disolución está sobresaturada y tiene lugar la precipitación de  $M_yA_x \downarrow$ . En caso contrario, si  $K_S > [M^{x+}]^y [A^{y-}]^x$ , la disolución no está saturada y no tiene lugar la precipitación. De modo análogo, si en un sistema en equilibrio

disminuye o aumenta la concentración de los iones, se disolverá más precipitado o precipitará más, respectivamente, hasta alcanzar de nuevo el equilibrio.



### ***Comienzo y final de la precipitación***

La precipitación de un ion es completa cuando la cantidad de ese ion que permanece en disolución es muy pequeña. Normalmente, se considera que cuando ha precipitado el 99,9% del ion, esto es, queda en disolución tan solo el 0.1% de la concentración inicial, la precipitación es completa.

Consideramos una disolución del ion  $A^-$ , con concentración inicial  $C_A$ , a la que se añade la especie  $M^+$  para precipitar  $MA\downarrow$ . La precipitación comienza cuando la concentración de  $M^+$  es:

$$[M^+] = K_S / C_A$$

Puede considerarse como final de precipitación, cuando la concentración inicial del anión se ha reducido considerablemente. Suele adoptarse el criterio de considerar final de precipitación, cuando la concentración inicial se ha reducido a la milésima parte.

$$[A^-] = 0,001 C_A$$

Por tanto el final de la precipitación se alcanzará cuando:

$$[M^+] = K_S / 0,001 C_A$$

### ***Ejemplo***

Calcular la concentración de  $Ag^+$  que determina el comienzo y el final de la precipitación de  $AgCl$ ,  $AgBr$  y  $AgI$ ; para una disolución que contiene los halogenuros en concentración  $10^{-2}$  M.

Valores de  $K_S$ :  $AgCl$ ,  $10^{-9,7}$ ;  $AgBr$ ,  $10^{-12,3}$ ;  $AgI$ ,  $10^{-16,1}$

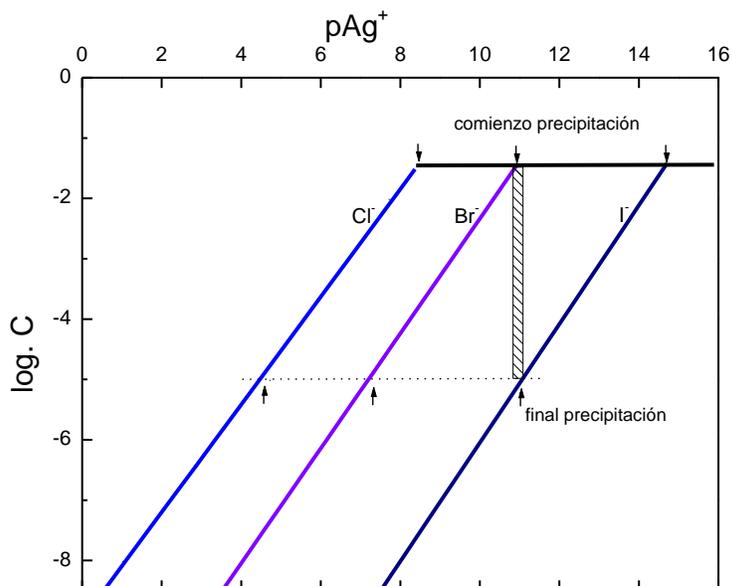
Comienzos de precipitación

$$\begin{aligned}
 \text{AgCl} \quad (Ag^+) &= \frac{10^{-9,7}}{C_{Cl \text{ inicial}}} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-2}} = 10^{-7,7} \text{ M} \\
 \text{AgBr} \quad (Ag^+) &= \frac{10^{-12,3}}{C_{Br \text{ inicial}}} = \frac{10^{-12,3}}{10^{-2}} = 10^{-10,3} \text{ M} \\
 \text{AgI} \quad (Ag^+) &= \frac{10^{-16,1}}{C_{I \text{ inicial}}} = \frac{10^{-16,1}}{10^{-2}} = 10^{-14,1} \text{ M}
 \end{aligned}$$

Finales de precipitación

$$\begin{aligned}
 \text{AgCl} \quad (Ag^+) &= \frac{10^{-9,7}}{C_{Cl \text{ final}}} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-5}} = 10^{-4,7} \text{ M} \\
 \text{AgBr} \quad (Ag^+) &= \frac{10^{-12,3}}{C_{Br \text{ final}}} = \frac{10^{-12,3}}{10^{-5}} = 10^{-7,3} \text{ M} \\
 \text{AgI} \quad (Ag^+) &= \frac{10^{-16,1}}{C_{I \text{ final}}} = \frac{10^{-16,1}}{10^{-5}} = 10^{-11,1} \text{ M}
 \end{aligned}$$

También puede encontrarse la solución gráficamente realizando un diagrama de  $\log C$  vs  $pAg^+$  para los tres halogenuros.



**Precipitación fraccionada**

La precipitación fraccionada es una técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de ser precipitados por un reactivo común, son separados mediante ese reactivo: un ion precipita mientras que el otro o los otros permanecen en disolución. La condición principal para una buena precipitación fraccionada es que haya una diferencia significativa en las solubilidades de las sustancias que se van a separar (normalmente esto significa una diferencia significativa en sus productos de solubilidad).

Consideramos el caso de una disolución que contiene  $I^-$  y  $Cl^-$  con concentraciones iniciales  $10^{-2}$  M en ambos casos y vamos a estudiar la posibilidad de separarlos por precipitación fraccionada de  $AgI\downarrow$  y  $AgCl\downarrow$  mediante adición de  $Ag^+$ . Precipitará en primer lugar la especie que necesite menos concentración de  $Ag^+$  para alcanzar su producto de solubilidad.

$$K_{s_{AgI}} = 10^{-16,1} ; \quad K_{s_{AgCl}} = 10^{-9,7}$$

Comienzos de precipitación

$$AgI\downarrow [Ag^+] = 10^{-16,1} / c_I = 10^{-16,1} / 10^{-2} = 10^{-14,1} \text{ M}$$

$$AgCl\downarrow [Ag^+] = 10^{-9,7} / c_{Cl} = 10^{-9,7} / 10^{-2} = 10^{-7,7} \text{ M}$$

La especie que precipita primero es el  $AgI\downarrow$ . Para que sea posible la precipitación fraccionada se debe cumplir que cuando acabe de precipitar la primera especie ( $AgI\downarrow$ ), no hay empezado a precipitar todavía la segunda ( $AgCl\downarrow$ ). Por lo tanto hay que calcular las concentraciones de  $Ag^+$  para las que la precipitación ha finalizado de acuerdo con el criterio indicado anteriormente.

Finales de precipitación

$$AgI\downarrow [Ag^+] = 10^{-16,1} / 0,001 c_I = 10^{-16,1} / 10^{-5} = 10^{-11,1} \text{ M}$$

$$AgCl\downarrow [Ag^+] = 10^{-9,7} / 0,001 c_{Cl} = 10^{-9,7} / 10^{-5} = 10^{-4,7} \text{ M}$$

El  $AgI\downarrow$  acaba de precipitar antes de que empiece la precipitación del  $AgCl\downarrow$ , por lo que sí es posible la separación de estas especies por precipitación fraccionada.

### **Factores que afectan a la solubilidad de los precipitados**

Se pueden considerar diferentes factores que influyen en el equilibrio heterogéneo de precipitación o de disolución. Estos factores pueden afectar al valor del producto de solubilidad o al valor de las concentraciones iónicas.

Respecto a los factores que afecta al valor de  $K_s$ , señalar que una especie química es más o menos soluble dependiendo de la constitución de dicha especie, de la naturaleza del disolvente (en nuestro caso sólo consideramos disoluciones acuosas), de la temperatura (habitualmente un aumento de temperatura supone un aumento de solubilidad) y de otros factores como polimorfismo, grado de hidratación, tamaño de partícula y envejecimiento de precipitados.

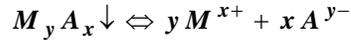
En cuanto a los factores que afectan al valor de las concentraciones iónicas, son mucho más importantes desde punto de vista del estudio de la solubilidad de precipitados en análisis químico. Estos factores son el efecto de ion común, el efecto salino y las reacciones de desplazamiento (secundarias).

#### ***Efecto de ion común***

La presencia de un ion común con los del precipitado disminuye la solubilidad del mismo, siempre que no tenga lugar la formación de complejos con dicho ión, lo cual conduciría a un aumento de la solubilidad.

Si se tiene un precipitado MA en equilibrio con una disolución saturada de sus iones, y se añade un electrolito (fundamentalmente fuerte y soluble) que contenga uno de los iones  $M^+$  o  $A^-$ , la solubilidad del precipitado MA disminuye hasta que el producto de las actividades de los iones en disolución alcanza de nuevo el producto de solubilidad. Recordar que el principio de Le Chatelier dice que una mezcla en equilibrio responde a un aumento en la concentración de uno de los reactivos con un desplazamiento en el sentido en el que se consume el reactivo. Este efecto tiene gran importancia en análisis cuando se pretende disminuir la solubilidad de un precipitado con vistas a identificaciones, determinaciones o separaciones (lavado de precipitado conteniendo iones comunes).

En el caso general de un precipitado:



Si se añade un electrolito fuerte y soluble conteniendo uno de los iones del precipitado, por ejemplo  $A^-$ , de tal forma que la concentración total de  $A^-$  en solución (procedente del precipitado y del electrolito que aporta el ion común) sea  $[A^-]$

$$K_S = [M^+]^y [A^-]^x \quad [M^+] = y \sqrt[y]{\frac{K_S}{[A^-]^x}}$$

$$S = \frac{[M^+]}{y} \quad S = \frac{1}{y} \sqrt[y]{\frac{K_S}{[A^-]^x}}$$

Expresando estas ecuaciones en forma logarítmica:

$$pS = pM^+ + \log y \quad pS = \left( \frac{pK_S}{y} + \log y \right) - \frac{x}{y} pA^-$$

De forma análoga, si el ion común añadido es el metal, se llega a una expresión similar a la anterior.

Con estas expresiones se puede determinar la solubilidad de cualquier precipitado, en presencia de un ion común (no se tiene en cuenta la variación de la fuerza iónica del medio). La representación gráfica de  $pS$  en función de  $pA^-$  o de  $pM^+$ , nos permite leer fácilmente la solubilidad para un exceso de ion común dado.

Ejemplo:



en exceso de  $CrO_4^{2-}$

$$pS = \left( \frac{pK_S}{2} + \log 2 \right) - \frac{1}{2} pCrO_4^{2-} \quad pS = 6,30 - \frac{1}{2} pCrO_4^{2-}$$

en exceso de  $Ag^+$

$$pS = pK_S - 2 pAg^+ \quad pS = 12,0 - 2 pAg^+$$

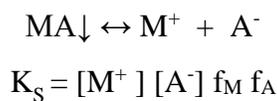
Puede observarse que el exceso de ion plata, debido a la estequiometría del precipitado, es mucho más efectivo en la disminución de la solubilidad que el exceso de ion cromato.

***Efecto salino***

La presencia de iones diferentes a los implicados en el equilibrio de precipitación en la disolución también afecta a la solubilidad del precipitado. Al aumentar la concentración iónica total de la disolución, esto es, su fuerza iónica, también aumentan las interacciones electrostáticas entre los iones, con lo que la concentración efectiva (actividad) de los diferentes iones disminuye. En este caso, el producto de solubilidad se debe aplicar utilizando actividades y no concentraciones, ya que el producto de solubilidad aplicado a concentraciones sólo es válido para disoluciones diluidas.

Si las actividades son más pequeñas que las concentraciones medidas o estequiométricas, deben aparecer concentraciones más altas de los iones implicados en el proceso de disolución antes de establecerse el equilibrio, de modo que la solubilidad aumenta. Este efecto del ion no común, o diferente, se denomina más frecuentemente como efecto salino.

Para el caso de un precipitado  $MA\downarrow$ :

***En soluciones con fuerza iónica elevada***

$$K_S = \{[M^+] [A^-] f_M f_A\}_{\mu\uparrow}$$

***Mientras que si la fuerza iónica es pequeña***

$$K_S = \{[M^+] [A^-] f_M f_A\}_{\mu\downarrow}$$

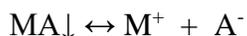
Cuando la fuerza iónica es elevada, los coeficientes de actividad son menores  $(f_M f_A)_{\mu\uparrow} < (f_M f_A)_{\mu\downarrow}$  de modo que para que se mantenga la constancia de  $K_S$ , las concentraciones en disolución de los iones ( $[M^+] [A^-]$ ), esto es la solubilidad, debe ser mayor.

***Reacciones de desplazamiento***

Cuando los iones implicados en el equilibrio de precipitación participan en reacciones secundarias (ácido-base, formación de complejos, redox), aumenta la solubilidad del precipitado, ya que al disminuir la concentración de los iones debe disolverse más precipitado para mantener la constancia del producto de solubilidad.

### Solubilidad y pH

La solubilidad de un precipitado puede aumentar dependiendo del pH del medio debido a dos tipos de reacciones secundarias: reacciones de protonación del anión del precipitado (si el anión es básico) y reacciones de formación de complejos con  $\text{OH}^-$  por parte del catión del precipitado.



La reacción secundaria de protonación del anión aumenta la solubilidad a pH ácidos, mientras que la formación de complejos del catión con los iones  $\text{OH}^-$  es una reacción que tiene importancia a pH básicos. Habitualmente, la solubilidad de este tipo de precipitados es mayor en medios ácidos que en básicos.

### Solubilidad y formación de complejos

La solubilidad de un precipitado puede aumentar por reacciones secundarias de formación de complejos tanto del catión (con un ligando presente en la disolución) como del anión (con un ion metálico) del precipitado.

### Bibliografía

- 1- *I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein.* Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Nigar, Bs. As., 1972.
- 2- *Burriel, F. ; Arribas, S. ; Lucenas, F. ; Hernandez, J.* Química Analítica Cualitativa. Duodécima edición. Paraninfo, Madrid, 1985.
- 3- *James N. Butler.* Ionic Equilibrium. Solubility and pH Calculations, John Wiley & Sons, 1998.
- 4- *Larry G. Harguis.* Analytical Chemistry Principles and Techniques. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.

## VOLUMETRIA DE PRECIPITACION

Los métodos volumétricos basados en la formación de precipitados escasamente solubles se designan con el nombre de volumetrías de precipitación. Los requisitos que debe reunir una reacción para ser utilizada en volumetría de precipitación son los ya enunciados:

- 1- **Rapidez:** este requerimiento generalmente no se cumple debido a que son pocas las reacciones de precipitación que presentan un período de inducción breve. Y como en la vecindad del punto final la concentración de los reactantes es extremadamente baja, la velocidad de reacción de precipitación puede ser excesivamente lenta como para ser usada en la práctica. Con el objeto de crear condiciones favorables en estos aspectos suelen utilizarse algunos de los siguientes recursos: a) modificar la constante dieléctrica del solvente por agregado de alcohol u otro solvente, b) modificar la temperatura, c) adicionar un exceso de reactivo, que aunque reaccione con lentitud, lo haga estequiométricamente y llevar a cabo posteriormente una retro valoración utilizando una reacción rápida.
- 2- **Estequiometría y ausencia de reacciones laterales:** la estequiometría debe ser perfectamente definida y conocida. Otros factores negativos a tener en cuenta son a) formación de soluciones sólidas y b) coprecipitación en todas sus formas.
- 3- **Presencia de un sistema de indicación adecuado para evidenciar el punto final :**
  - a) **Indicadores ácido-base**  
Ej. El uso de fenolftaleína en la valoración de ión  $\text{Ba}^{2+}$  con  $\text{CO}_3^{2-}$
  - b) **Indicadores redox**  
Ej El uso de difenilamina en la determinación de  $\text{Zn}^{2+}$  con  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
  - c) **Indicadores de iones** Se deben diferenciar dos tipos de estos
    - 1) **De iones en solución**  
Ej. ión  $\text{CrO}_4^{2-}$  en el Método de Mohr o  $\text{Fe}^{3+}$  en el Método de Volhard (argentimetría).
    - 2) **De iones adsorbidos**  
Ej. fluoresceína y similares en el Método de Fajans (argentimetría)

El  $\text{AgNO}_3$  es uno de los reactivos más importante que se utiliza en dichas volumetrías. Este es empleado para la determinación de aniones que precipitan como sales de plata y a dichos métodos se los denomina argentimétricos.

El método más común para la determinación de iones haluros en disoluciones acuosas es la valoración con una disolución patrón de nitrato de plata, esta debe ser normalizada contra una solución estándar de  $\text{NaCl}$ .

### Curvas de valoración

En estas gráficas en el eje de las ordenadas se representa el logaritmo negativo ( $pX$  por analogía con  $\text{pH}$ ) de la concentración de uno cualquiera de los reactantes y en el eje de las abscisas el volumen de reactivo titulante adicionado. Estas curvas teóricas permiten a priori evaluar la factibilidad de llevar a cabo con éxito una valoración, sin tener necesidad de realizar la parte experimental.

En la tabla 1 se recogen los datos correspondientes a la valoración anterior, así como también los que corresponden a dos valoraciones con los mismos reactivos a concentraciones menores. Se ve que la suma de  $p\text{Ag}$  y  $p\text{Cl}$  es una constante para todos los puntos calculados, igual al logaritmo decimal cambiado de signo de la constante del producto de solubilidad. Se ve claramente en la tabla que el punto de equivalencia de cada una de las volumetrías indicadas está caracterizado por una concentración invariable de iones plata y cloruro; precisamente los puntos finales de esta valoración se basan en este hecho.

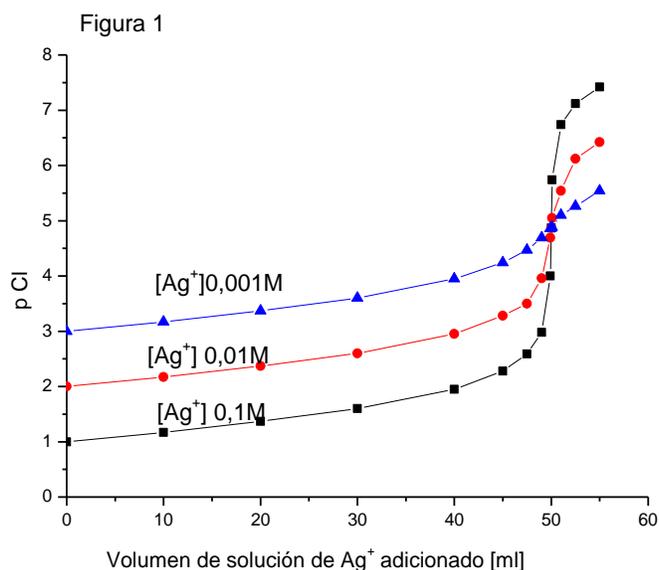
Tabla 1: Funciones  $p$  de algunas valoraciones de cloruros con ion plata

Volumen de $\text{AgNO}_3$ agregado, ml	50,0 ml de $\text{Cl}^-$ 0,1 M valorados con $\text{AgNO}_3$ 0,1 M		50,0 ml de $\text{Cl}^-$ 0,01 M valorados con $\text{AgNO}_3$ 0,01 M		50,0 ml de $\text{Cl}^-$ 0,001 M valorados con $\text{AgNO}_3$ 0,001 M	
	$p\text{Ag}$	$p\text{Cl}$	$p\text{Ag}$	$p\text{Cl}$	$p\text{Ag}$	$p\text{Cl}$
0	---	1	---	2	---	3
10,0	8,57	1,17	7,57	2,17	6,57	3,17
20,0	8,37	1,37	7,37	2,37	6,37	3,37
30,0	8,14	1,60	7,14	2,60	6,14	3,60
40,0	7,79	1,95	6,79	2,95	5,79	3,95
45,0	7,46	2,28	6,46	3,28	5,50	4,24
47,5	7,15	2,59	5,15	3,50	5,27	4,47

49,0	6,76	2,98	5,78	3,96	5,05	4,69
49,9	5,74	4,00	5,05	4,69	4,88	4,86
<b>50,0</b>	<b>4,87</b>	<b>4,87</b>	<b>4,87</b>	<b>4,87</b>	<b>4,87</b>	<b>4,87</b>
50,1	4,00	5,74	4,69	5,05	4,86	4,88
51,0	3,00	6,74	4,20	5,54	4,64	5,10
52,5	2,62	7,12	3,62	6,12	4,48	5,26
55,0	2,32	7,42	3,32	6,42	4,20	5,54

Los datos de  $pCl$  de estas valoraciones se representan en la Figura 1 en función del volumen de nitrato de plata agregado. Es de notar que todas las curvas tienen la misma forma general. Su característica más aparente es la variación abrupta de  $pCl$  que tiene lugar en todas ellas en la vecindad del punto de equivalencia; sabemos por la discusión anterior que el  $pAg$  presenta una variación rápida análoga en dirección opuesta. El salto de la curva de valoración se hace más pronunciado a concentraciones crecientes de los reactivos.

Resumiendo la variación de la función  $p$  en la vecindad del punto de equivalencia depende, no sólo de la concentración de los reactivos, sino también de la cuantitatividad de la reacción. Los saltos más pronunciados se observan cuando las soluciones valoradas poseen concentraciones relativamente elevadas y las reacciones químicas llegan a ser esencialmente completas.



A continuación trataremos en detalle algunos métodos que utilizan el ion  $Ag^+$  como valorante.

## DETERMINACION DE CLORUROS Y BROMUROS POR EL MÉTODO DE MOHR

El método de Mohr permite la determinación de cloruros y bromuros por un procedimiento directo. En estas determinaciones se precipita el ion  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$  bajo la correspondiente forma de sus haluros de plata por adición de un cierto volumen de solución normalizada de nitrato de plata. El ion cromato, en pequeñas concentraciones actúa como indicador y el punto final queda indicado por la primera aparición de un precipitado permanente de cromato de plata de color rojo ladrillo.

La reacción fundamental es:



en el punto final:  $\text{CrO}_4^{=} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (ppdo rojo ladrillo)

Este método no es apto para determinar  $\text{I}^-$  ni  $\text{SCN}^-$ , porque sobre las sales de plata de estos iones, se adsorbe fuertemente cromato inmediatamente de comenzada la titulación. Se forma entonces, prematuramente, un insoluble rojo que anticipa el punto final de la valoración, cometiendo un error por defecto.

Idealmente el cromato de plata se forma por adición de un ligero exceso de nitrato de plata una vez que todo el haluro de plata ha sido precipitado. Por este motivo la cantidad de cromato a agregar debe ser controlada.

En el punto de equivalencia de la titulación del haluro con ion plata, si bien teóricamente debiera ser:

$$[\text{X}^-] = [\text{Ag}^+] = K_{ps}^{1/2}, \text{ en la práctica no lo es.}$$

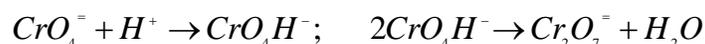
Ello se debe a que el haluro de plata precipitado adsorbe preferentemente iones cloruros y deja en solución mayor cantidad de ion plata que la teórica. La concentración de plata es, en realidad  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  y la concentración de cloruros  $4 \times 10^{-4}$ . La concentración de cromato necesaria, para que se satisfaga el  $K_{ps}$  del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  con la cantidad de ion plata existente en el punto final, se calcula entonces:

$$K_{ps} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = [\text{CrO}_4^{=}] [\text{Ag}^+]^2 = 2 \times 10^{-12} \quad [\text{CrO}_4^{=}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{(4 \times 10^{-5})^2} = 1,3 \times 10^{-3} \text{M}$$

que es la concentración teórica requerida.

Como en la práctica para percibir el color rojo del cromato de plata es necesario que exista una cierta cantidad de este precipitado, es habitual utilizar una concentración de ion cromato de  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , algo superior a la teórica calculada antes.

El pH no debe ser menor de 6,5 ni mayor de 10,3. Si fuera inferior a 6,5 se puede inhibir total o parcialmente el indicador, ya que el mismo se protona y deja de estar en condiciones de formar el insoluble coloreado que evidencia el punto final:



No debe ser superior a 10,3 por que el ion plata hidroliza formando  $\text{Ag}(\text{OH})$ , antes de terminar la titulación. Para ajustar convenientemente el pH puede usarse ácido nítrico diluido o bicarbonato de sodio, dependiendo del valor de pH que presente la muestra.

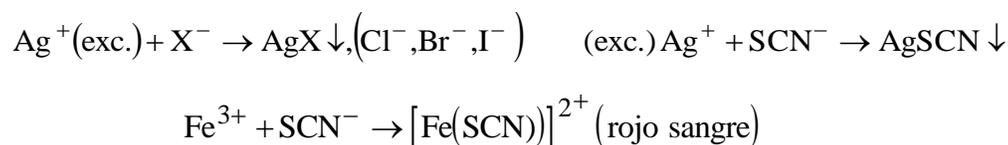
Dentro de los principales iones interferentes que reaccionan con el indicador encontramos  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  que forman cromatos insolubles en medios alcalinos o débilmente ácidos. Interfieren también iones cuyos hidratos presentan color tales como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  y aniones precipitantes de ion plata tales como fosfato, sulfato y arseniato. Interfieren también iones hidrolizables en la zona de pH de trabajo y naturalmente otros haluros. El ion  $\text{NH}_4^+$  plantea un caso particular de interferencia. Cuando se trabaja a valores de pH superior a 7,2 se deberá considerar los siguientes equilibrios:

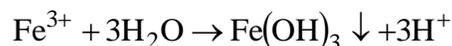


la formación del complejo diaminplata hace que se produzca errores por exceso en las determinaciones de haluros.

## DETERMINACION DE HALUROS POR EL MÉTODO DE VOLHARD

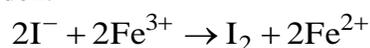
El método de Volhard utiliza un procedimiento indirecto por retorno, y se practica adicionado sobre la solución acidificada del haluro ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) un volumen medido y en exceso de  $\text{Ag}^+$ . Este excedente se valora a continuación con una solución normalizada de tiocianato. El indicador utilizado es Fe(III) incorporado bajo la forma de alumbre férrico. Las reacciones son:



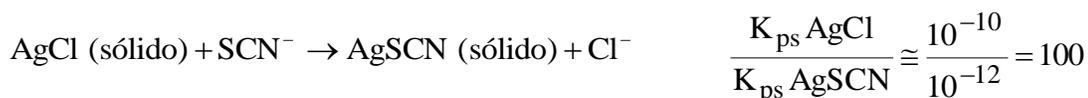


Las valoraciones se llevan a cabo en medio francamente ácido ( $\text{HNO}_3$ ) para evitar la hidrólisis del catión indicador: . La necesidad de operar en medio francamente ácido, trae aparejada la ventaja de la eliminación de la mayor parte de las interferencias que molestan en otros métodos argentométricos. Sin embargo presenta como desventajas la necesidad de medir dos volúmenes (mayor error volumétrico) y la tendencia a producir un punto final anticipado por fenómenos de adsorción de  $\text{Ag}^+$  sobre el precipitado de  $\text{AgSCN}$ , este último inconveniente puede subsanarse con agitación vigorosa. Las interferencias que no pueden ser corregidas por la acidificación son: iones coloreados, ácido nitroso, cationes que forman complejos o insolubles con  $\text{SCN}^-$  y otros haluros.

El método exige algunas precauciones para la determinación de cloruros y yoduros que no son necesarias cuando se valoran bromuros. En el caso de yoduro se debe precipitar todo el haluro como sal de plata antes de agregar el indicador para evitar la destrucción parcial de la muestra debida al siguiente fenómeno redox:



En la valoración de cloruros se tomará precaución en la valoración por retorno, de lo contrario no solo se valora la  $\text{Ag}^+$  remanente sino que también el titulante sustraerá  $\text{Ag}^+$  del precipitado, con lo que el dato final será erróneo, por defecto. Esto sucede por que el  $\text{AgSCN}$  es 100 veces más insoluble que el  $\text{AgCl}$ , tal como lo muestra la siguiente reacción.



Para evitar el error se aconseja filtrar el sólido luego de hervir ligeramente la solución después de agregar el exceso de ion plata. Una solución más práctica para resolver este problema es aislar el precipitado de  $\text{AgCl}$  separándolo de la solución que contiene  $\text{Ag}^+$  en exceso mediante la incorporación de un solvente inerte, que sea inmisible con el agua y más pesado que ella, por ejemplo nitrobenzono.

En la valoración de  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$  no aparece este problema puesto que el  $K_{ps}$  del  $\text{AgI}$  es  $1,1 \times 10^{-16}$  y del  $\text{AgBr}$  es  $4,5 \times 10^{-13}$ . La concentración recomendada del ion indicador  $\text{Fe}^{3+}$  es 0,2M que resulta ser bastante menor que la teórica (0,6M). Si se utiliza esta última, el color que imparte el catión férrico entorpecerá la visualización del punto final. En la práctica la concentración que se utiliza no

ocasiona error. Como el método de Volhard utiliza un procedimiento indirecto por retorno los cálculos se realizan aplicando la ecuación:

$$\frac{g}{L} X^{-} = \left[ (VN)_{Ag^{+}} - (VN)_{SCN^{-}} \right] \frac{Pat.X^{-}}{1000} \frac{1000}{v_M}$$

## DETERMINACION DE HALUROS POR EL MÉTODO DE FAJANS

En este método argentimétrico se utilizan los denominados indicadores de adsorción. Los mismos son sustancias orgánicas, de características ácido-base débiles, que en determinadas condiciones, son capaces de adsorberse como contraiones sobre la superficie de un sólido, confiriéndole color.

Es de fundamental importancia recalcar que el cambio de color no se produce en solución; es un fenómeno que tiene lugar sobre la superficie del sólido, formado como producto de la reacción de titulación, son por lo tanto indicadores de iones adsorbidos.

La fluoresceína y algunos de sus derivados, en especial los bromados, se comportan como indicadores de adsorción.

Además de las condiciones ya expuesta, el indicador no deberá formar complejos o precipitados con los cationes de la muestra o con el ion plata.

Cuando en una argentimetría se utilizan indicadores de adsorción para la indicación del punto final, se deberán tener en cuenta algunos parámetros:

*Acidez:* Los indicadores de adsorción son ácidos débiles y cuando el valor de pH de la solución es bajo desaparece la forma útil (capaz de adsorberse) por formación del ácido conjugado  $Ind^{-} + H^{+} \rightarrow IndH$ . Para fluoresceína el límite inferior de pH es 6,5, mientras que para eosina es 2 aproximadamente. El límite superior es 10,3 como en todo los métodos argentimétricos.

*Luz:* El indicador adsorbido sensibiliza en forma notable la reducción del ion plata. Por ello, todas las valoraciones se deberán hacer al abrigo de la luz.

*Fuerza iónica:* Cuando el contenido de sales de la solución es elevado se produce la coagulación del coloide, con lo que se impide la adsorción de la forma útil del indicador.

*Concentración de la muestra:* Se obtienen resultados buenos para concentraciones de haluros comprendidas entre  $5 \times 10^{-3}$  y  $25 \times 10^{-3}$ . Si la concentración es mayor el efecto salino

puede ocasionar la floculación del coloide. Cuando es menor en cambio, la cantidad de coloide disponible para producir la indicación del punto final, es ínfima.

*Orden de adición de los reactantes:* Para indicadores cuya forma útil es aniónica se deberá adicionar la solución de plata a la muestra y viceversa.

*Agitación:* En la vecindad del punto final se debe titular agitando vigorosamente para que al menos, parte del sólido permanezca disperso.

El método de Fajans es un método directo y en este sentido es superior al de Volhard, comparándolo con el método de Mohr presenta menores posibilidades de interferencias.

**PRÁCTICO DE LABORATORIO N° 6**  
**APLICACIONES DE LA VOLUMETRÍA PRECIPITACIÓN**  
**DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN LECHE**

**OBJETIVOS**

- ✓ Determinar la concentración de cloruros en leches comerciales.

**Fundamento**

La leche es un alimento rico en minerales y vitaminas vitales para el organismo, este producto debe ser obtenido bajo estrictas condiciones de producción ecológica, de tambos certificados por la autoridad oficial competente. Para ello, los campos son acondicionados de acuerdo con las normativas nacionales e internacionales que rigen la producción, transporte y envasado de alimentos orgánicos. El resultado debe ser una leche integral, que conserve intacto el balance de su composición original.

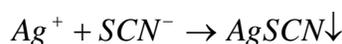
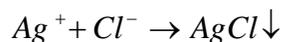
Es de vital importancia el control de calidad en estos alimentos, la determinación de cloruros, es una de las determinaciones más importantes para detectar el aguado en leches ya que disminuye la concentración de cloruros en el producto con el aumento de agua. Por otro lado se pueden evidenciar leches provenientes de vacas con mastitis, lo que aumenta la concentración de cloruros.

Se determina corrientemente con técnicas volumétricas, en particular técnicas argentimétricas: métodos de Mohr y de Volhard.

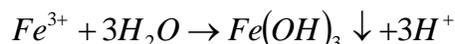
El paso más importante en las operaciones previas a la determinación de cloruros es la eliminación de interferencias (proteínas, grasas); para ello se utilizan generalmente sales de zinc, en medio alcalino, las cuales flocculan arrastrando consigo macromoléculas. Luego se filtra y se determina sobre una alícuota del filtrado la concentración de cloruros.

**Introducción****Método de Volhard**

El método de Volhard utiliza un procedimiento indirecto por retorno, las reacciones que se llevan a cabo son:



Las valoraciones se llevan a cabo en medio francamente ácido ( $HNO_3$ ) para evitar la hidrólisis del catión indicador:



**PARTE EXPERIMENTAL**

Materiales	Reactivos
Base y varilla soporte. Nuez doble y pinzas de bureta. Matraz erlenmeyer de 250 mL. Vaso de precipitado de 50 mL. Pipeta graduada de 10 mL. Pipeta graduada de 5 mL. Pipeta doble aforo de 10 mL. Bureta de 25 mL. Tubos de centrifuga de 15 mL	Agua destilada. Leche comercial. Ácido acético al 5% HNO <sub>3</sub> (1:1 v/v) y 2N AgNO <sub>3</sub> 0,05N KSCN 0,05N Solución de Fe <sup>3+</sup>

**PROCEDIMIENTO**

1. Tomar exactamente 10 mL de leche y adicionar 6 mL de agua destilada.
2. Adicionar 4 mL de ácido acético al 5%
3. Centrifugar. Desechar el residuo (proteínas, grasas, interferentes), seguir trabajando con el suero.
4. Tomar exactamente 10 mL de suero, adicionar 2 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1).
5. Adicionar desde la bureta 10 mL de AgNO<sub>3</sub> 0,05N.
6. Centrifugar, lavar el precipitado con HNO<sub>3</sub> 2N. Observar los cuidados necesarios para no perder líquido de lavado.
7. Valorar el exceso de Ag<sup>+</sup>, el cual se encuentra en los líquidos de filtrado y lavado, con KSCN usando Fe<sup>3+</sup> como indicador.

**Cálculos**

1. Los resultados se expresan como gramos de NaCl por cada 100 mL de muestra.
- 2.

	1ª valoración	2ª valoración
Anota la lectura final de la bureta		
Valor medio		

3. Como el método de Volhard utiliza un procedimiento indirecto por retorno los cálculos se realizan aplicando la ecuación:

$$g \% NaCl = [(VN)_{Ag^+} - (VN)_{SCN^-}] \times \frac{PM NaCl}{1000} \times \frac{100}{vm}$$

**INFORME DE LABORATORIO:**

Realizar en un cuaderno de notas el informe correspondiente, en donde consten los cálculos, los procedimientos utilizados y las conclusiones.