

ANALISIS GRAVIMETRICO

Las reacciones de precipitación se aplican al análisis químico desde distintos puntos de vista: para llevar a cabo **separaciones**, importantes en análisis cuali y cuantitativo, en las **volumetrías de precipitación**, que se estudiarán más adelante, y en **análisis gravimétrico**, objeto de estudio de este tema. Puede decirse que actualmente los métodos gravimétricos no ocupan un lugar predominante en Química Analítica, debido a ciertas dificultades de utilización, como ser procesos largos y tediosos, requerir un control riguroso de distintos factores, exigencia de personal experimentado, etc. Sin embargo, ofrecen importantes ventajas, tales como su carácter absoluto y su exactitud, por lo cual no es previsible que puedan desaparecer completamente del panorama analítico general.

Los métodos gravimétricos se caracterizan porque lo que se mide en ellos es la **masa**. Como esta magnitud carece de toda selectividad, se hace necesario el aislamiento de la sustancia que se va pesar de cualquier otra especie, incluido el disolvente. Así pues, todo método gravimétrico precisa una preparación concreta de la muestra, con objeto de obtener una sustancia rigurosamente pura con una composición estequiométrica perfectamente conocida. Las condiciones anteriores se consiguen fundamentalmente en las siguientes etapas:

- a) **Separación**, cuya finalidad es aislar el componente de interés de la mayor parte de las especies que lo acompañan.
- b) **Desecación o calcinación**, etapa destinada a eliminar el agua y los componentes volátiles, y transformar, en algunos casos, el componente aislado en uno de fórmula conocida.

Teniendo en cuenta que la fase más importante y problemática es la separación, los métodos gravimétricos se suelen clasificar según el procedimiento empleado para llevar a cabo esa etapa.



Los **métodos gravimétricos de precipitación química** son los más empleados, y por ello son los que se tratarán en este tema con cierta extensión. Antes de ello, se indica casi de forma telegráfica el fundamento de los otros métodos gravimétricos incluidos en la clasificación anterior.

Los **métodos de precipitación electroquímica**, también llamados **electrogravimétricos**, se basan en las leyes de la electrolisis, y consisten en precipitar el elemento a determinar (generalmente en forma elemental obtenida por un proceso redox electroquímico) y pesar la especie depositada sobre el electrodo. Estos métodos presentan la ventaja de que generalmente el constituyente a determinar se deposita sobre el electrodo en forma pesable, por lo que por simple diferencia de peso en el electrodo antes y después de la deposición se obtiene la cantidad buscada.

El fundamento de los **métodos gravimétricos de extracción** lo constituye la ley del reparto de un soluto entre dos disolventes inmiscibles. En estos métodos, el componente a determinar se transforma por reacción con un reactivo adecuado y se extrae con un disolvente apropiado. Una vez conseguida la separación cuantitativa se elimina el disolvente y se pesa el producto buscado. La principal ventaja de estos métodos frente a los de precipitación es que generalmente son más rápidos y "limpios", pues no existe la posibilidad de producirse fenómenos de contaminación por coprecipitación, oclusión, etc, que ocurren con cierta frecuencia en aquellos.

En los **métodos de volatilización**, el componente a determinar o sus acompañantes se transforman en un compuesto volátil que se elimina, pudiéndose recoger sobre un absorbente adecuado que se pesa (métodos directos) o se pesa el residuo obtenido, determinando por diferencia el peso del componente de interés (métodos indirectos). Su principal dificultad reside en la falta de selectividad, pues, frecuentemente, junto con el constituyente de interés se pueden volatilizar total o parcialmente otros componentes de la muestra.

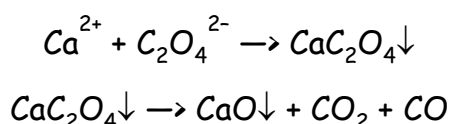
Pueden utilizarse **otros métodos** gravimétricos, como los de sedimentación, flotación o los que utilizan propiedades magnéticas.

METODOS GRAVIMETRICOS DE PRECIPITACION QUIMICA

Un método de análisis gravimétrico de precipitación por lo general se basa en una reacción como ésta:



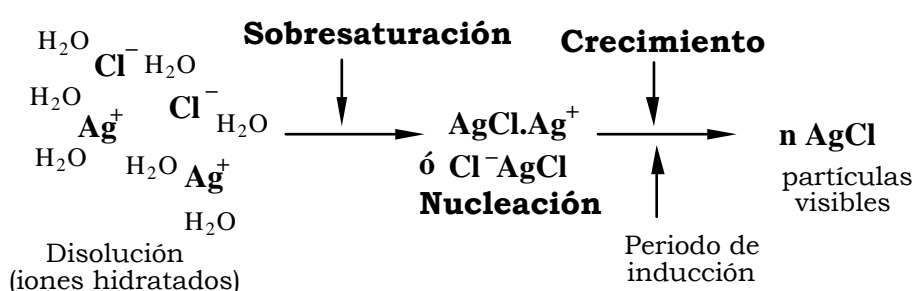
donde **A** representa el componente a determinar y **R** el reactivo (que puede ser la corriente eléctrica en los métodos electrogravimétricos). El producto **A_aR_r** es una sustancia poco soluble que se puede pesar como tal después de secarla, o que se puede calcinar para formar otro compuesto de composición conocida y después pesarlo. Por ejemplo, el Ca^{2+} puede determinarse gravimétricamente precipitándolo con oxalato y posteriormente calcinando hasta CaO :



ASPECTOS FISICOS DE LA PRECIPITACION

El problema más importante del análisis gravimétrico por precipitación es la formación de precipitados puros y que se puedan filtrar con facilidad. Por ello, es importante considerar algunos aspectos de tipo físico relacionados con la formación de los precipitados.

El proceso de precipitación puede considerarse como un fenómeno por el cual se cambia el tamaño de las partículas, pasando de un tamaño inferior a 10^{-7} cm, del orden de magnitud molecular, a tamaños superiores a 10^{-4} cm (suspensiones). El paso desde una disolución verdadera hasta una suspensión transcurre en una serie de etapas que pueden esquematizarse así: (para el AgCl)



En una disolución, cuya concentración sea menor que la solubilidad, los iones Cl^- y Ag^+ hidratados se encuentran muy separados. Al aumentar la concentración, lo hará también la probabilidad de colisión, pudiéndose formar un "núcleo" de AgCl . Estos núcleos son muy pequeños como para ser observados bajo el microscopio. Es necesario que transcurra cierto tiempo hasta que se separen partículas visibles. Este tiempo se denomina **periodo**

de inducción. Durante este tiempo el crecimiento cristalino transcurre de la forma siguiente:

Una vez formado el "núcleo" AgCl hay una cierta probabilidad de que un ión Ag^+ o un ión Cl^- se aproxime lo suficiente para ser conducido a su posición correcta en la red, formándose una asociación del tipo $\text{AgCl}.\text{Ag}^+$ y $\text{AgCl}.\text{Cl}^-$. Como consecuencia de la carga de este nuevo núcleo de tres átomos, la probabilidad de que se introduzca un nuevo ión de carga opuesta aumenta, originándose



Mientras la disolución esté saturada, este proceso puede continuar, creciendo continuamente el núcleo que se formó inicialmente.

Es evidente que si la disolución está muy sobresaturada, pueden formarse inicialmente una gran cantidad de núcleos, con lo que quedarán en la disolución muy pocos iones para hacer crecer esos núcleos; se obtendrá finalmente una suspensión constituida por partículas muy pequeñas. Además, si se forman muchos núcleos, sus colisiones serán tan frecuentes que formarán entre sí agregados sin posiciones correctas para los iones, con lo cual el precipitado resultante es **amorfo**.

Inversamente, si la sobresaturación relativa es pequeña, se forman pocos núcleos, que pueden seguir creciendo en tamaño a partir de los iones de la disolución, y el precipitado final estará constituido por cristales grandes y bien formados.

La influencia del grado de saturación sobre la velocidad de precipitación puede expresarse matemáticamente por la ecuación:

$$\text{Velocidad} = K \frac{Q - S}{S}$$

donde **K** es una constante de proporcionalidad, **Q** es la concentración real de la sustancia en el instante en que comienza la precipitación y **S** es la solubilidad. Al término $Q-S/S$ se le denomina **sobresaturación relativa**.

La expresión anterior tiene poco uso cuantitativo, porque, según se deduce de ella, el tamaño de partícula debe aumentar continuamente a medida que disminuye la sobresaturación, cuando, en realidad, a una cierta sobresaturación se obtiene un tamaño de partícula máximo y al seguir disminuyendo **Q**, el tamaño de partícula disminuye, en lugar de seguir aumentando.

Nucleación

El proceso de formación de "núcleos" o racimos iónicos se comentó anteriormente para el cloruro de plata de forma simplificada. Interesa, en este momento incidir en los posibles mecanismos del proceso de nucleación.

Suele distinguirse entre dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. En la **nucleación homogénea** se forma espontáneamente un racimo de iones o moléculas en la disolución sobresaturada, mientras que en la **nucleación heterogénea**, la formación de ese racimo se facilita por la presencia de una segunda fase, tal como partículas de polvo o impurezas insolubles contenidas en los reactivos.

En las reacciones analíticas de precipitación, la nucleación homogénea ocurre en pocas ocasiones, y, si ello se produce, es únicamente cuando se opera con una gran sobresaturación. Cuando la sobresaturación es relativamente pequeña, la disolución es metaestable; esto es, puede permanecer indefinidamente homogénea, al menos, que se inocule con núcleos para la formación de cristales. La presencia de estos núcleos iniciales y extraños al futuro precipitado depende, entre otros, de los siguientes factores:

- Pureza de los reactivos, ya que la mayoría de los sólidos contiene trazas de material insoluble, lo mismo que los disolventes, incluido el agua.
- Tipo de material y superficie del recipiente (se ha comprobado la diferencia en la nucleación de utilizar un recipiente de un metal noble, como plata, a usar vidrio).
- Área de contacto entre el recipiente y la disolución.
- Tiempo que las disoluciones de reactivos y el agua hayan estado expuestos a la atmósfera.

Todos los estudios realizados en este sentido indican que, a sobresaturaciones relativamente bajas, tiene lugar una nucleación heterogénea *inducida* por material extraño. Esta nucleación heterogénea conduce a que, no formándose nuevas partículas, el número de las mismas es igual al número de núcleos extraños presentes de forma accidental. Sin embargo, al aumentar la sobresaturación, y por encima de un cierto valor, el número de partículas aumenta bruscamente. Ese valor de sobresaturación se ha identificado con la mínima concentración requerida para inducir la

nucleación homogénea. Por encima de esta **sobresaturación homogénea crítica** la nucleación heterogénea queda prácticamente oculta por la homogénea.

Las fuerzas de atracción en virtud de las cuales son retenidos los iones en los lugares de nucleación pueden ser fundamentalmente de naturaleza eléctrica, pero son igualmente importantes las fuerzas de adsorción* (ver más adelante en coloides).

Crecimiento cristalino

Una vez formado un núcleo, el crecimiento cristalino consta de dos etapas: **difusión** de iones a la superficie del cristal en crecimiento y **depósito** de esos iones sobre la superficie. Uno u otro pueden ser el factor limitante de la velocidad de crecimiento cristalino.

La velocidad de difusión está influida por:

- Naturaleza de los iones.
- Concentración.
- Velocidad de agitación.
- Temperatura.

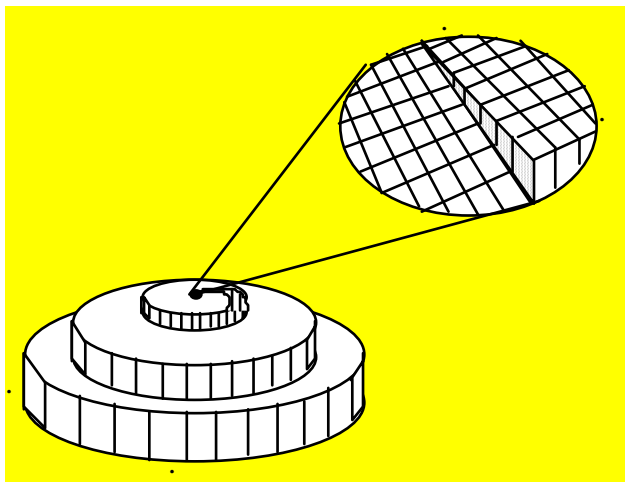
Por su parte, la velocidad de depósito de iones depende de:

- Concentración.
- Impurezas en la superficie.
- Propiedades características del cristal.

En sentido general, se han postulado cuatro tipos de crecimiento cristalino:

a) Dislocación en hélice. Sobre la superficie de un cristal pueden producirse dislocaciones por la presencia de alguna impureza o debido a alguna oclusión. Una vez producida la dislocación, el crecimiento del cristal se produce en espiral. La velocidad de crecimiento en el centro de la dislocación es mucho más grande que por la parte externa, por lo que se origina un enrollamiento en forma de espiral, tal como se esquematiza en el dibujo siguiente:

* Adsorción: adherencia de átomos, iones o moléculas a la superficie de un sólido.



Este es, probablemente, el tipo más importante de crecimiento para los precipitados analíticos que han dado lugar a partículas bien formadas.

b) Nucleación bidimensional. Se ha sugerido que el crecimiento ocurre por nucleación sobre una cara del cristal formando una especie de islotes monocapas que crecen rápidamente hasta los límites de la cara cristalina. Este tipo de nucleación requiere un nivel crítico de sobresaturación. El mecanismo se repite para cada nueva capa cristalina.

c) Formación de dendritas. Cuando la sobresaturación es muy grande, para un precipitado iónico se produce una difusión de iones solvatados hacia la cara del cristal en crecimiento, seguida de la deposición de los iones con liberación de moléculas del disolvente que tienen que difundir hacia el seno de la disolución.

En las aristas del cristal, y especialmente en los vértices, el efecto bloqueante de las moléculas del disolvente liberado es menos acusado, por lo que el crecimiento se favorece en esos puntos. Esto origina cristales irregulares, ramificados, denominados **dendritas**.

Un aspecto importante de este tipo de crecimiento cristalino es que los cristales se pueden fragmentar fácilmente, resultando con ellos una nucleación secundaria. Así, se ha encontrado que la agitación durante el proceso de crecimiento cristalino conduce a un tamaño de partículas más pequeño, presumiblemente como consecuencia de la fragmentación de dendritas. Algo similar ocurre con la vibración ultrasónica.

d) Precipitación amorfa. Los precipitados amorfos son aquellos que no presentan frente a los rayos X las figuras de difracción características de las sustancias cristalinas. Para comprender la formación de precipitados amorfos hay que considerar que los factores que determinan la naturaleza

del precipitado son la **velocidad de agregación** y la **velocidad de orientación**. Cuando se supera la solubilidad, los racimos de iones tienden a unirse y formar agregados mayores y esta velocidad de agregación depende de la sobresaturación.

Los primeros agregados formados en los que la ordenación de las especies que los constituyen es caótica, tienden a alcanzar un estado más ordenado y la velocidad con que tiene lugar este proceso se llama velocidad de agregación. Cuando la velocidad de orientación es pequeña comparada con la velocidad de agregación, el precipitado es amorfo.

Envejecimiento

Cuando las condiciones de precipitación son tales que se forman muchos núcleos, los cristales son muy pequeños y altamente imperfectos, además de amorfos. Pueden transformarse en cristales grandes y menos contaminados por "envejecimiento".

El envejecimiento se consigue dejando el precipitado en contacto con las aguas madres, en ocasiones en caliente, y se define como **"un proceso que incluye todos los cambios irreversibles que ocurren en un precipitado a continuación de su formación"**. Estos cambios incluyen varios procesos, de los cuales se considerarán los siguientes:

a) Recristalización de partículas primarias. La recristalización ocurre debido a que las partículas pequeñas tienen mayor solubilidad que las grandes*. Por otra parte, el contenido de impurezas aumenta la tendencia a la recristalización, como se ilustra en el siguiente esquema:



Los iones contaminantes + - son solubles en las aguas madres y dejan huecos en la superficie de la red b). Los iones remanentes en la red se mantienen menos estrechamente unidos, por lo que pasan a la disolución y se

* La relación de la solubilidad de dos partículas de una misma sustancia, con radios r_1 y r_2 es:

$$RT \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2 \sigma M}{d} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

donde σ es la tensión superficial sólido-sólido, M el peso molecular y d la densidad del sólido.

depositan sobre cristales más perfectos. Con su desaparición queda al descubierto una segunda capa y así sucesivamente.

b) Envejecimiento térmico. Consiste en un proceso en el cual se produce un perfeccionamiento en la estructura cristalina como resultado de la agitación térmica de los iones en la red. Se ha postulado que los iones adquieren en la red una movilidad térmica a una determinada temperatura, llamada *temperatura de relajación*, cercana a la mitad de la temperatura absoluta de fusión. Como resultado de esa movilidad térmica se produce una recristalización intensa acompañada de la expulsión de materiales extraños que no encajan en la red. El resultado es la formación de cristales grandes y bien desarrollados.

c) Transformación de una forma cristalina metaestable en otra estable. Es el caso, por ejemplo, del oxalato cálcico, el cual a temperatura ambiente precipita como una mezcla de dihidrato y trihidrato. Por digestión a temperatura alta, estos productos se transforman en el monohidrato, estable, con el resultado de que al final de la digestión se obtiene un precipitado más puro.

Características de los coloides

En Química Analítica, muchas veces interesa obtener precipitados cristalinos puros y constituidos por partículas grandes. Por ello, cuando se trabaja con precipitados finamente divididos, es importante conocer la forma de proceder para que tenga lugar su coagulación o floculación que facilite las operaciones de filtración y lavado. En otras ocasiones, al contrario, tal como sucede en operaciones volumétricas, el problema puede ser como mantener un precipitado en forma dispersa. Por todo ello, es deseable un conocimiento de los principios básicos del estado coloidal.

El estado coloidal es un estado especial de dispersión que puede situarse entre las disoluciones verdaderas y las suspensiones, como se indica en la Tabla 8.1., donde se muestran las principales características de los sistemas dispersos.

*Tabla 8.1.
Características de los sistemas dispersos*

	<i>Suspensiones</i>	<i>Coloides</i>	<i>Disoluciones</i>
Tamaño	$> 10^{-5}$ cm	$10^{-5} - 10^{-7}$ cm	$< 10^{-7}$ cm
Observación	Microscopio	Ultramicroscopio*	No visibles
	Microscopio	electrónico	
Sedimentación	Rápida	Lenta	No sedimentan
Filtración	Si	Atraviesan filtros ordinarios	

* Los sistemas coloidales aparecen transparentes en el campo del microscopio ordinario, puesto que en él se mira hacia la fuente de luz, pero si la observación tiene lugar perpendicularmente al haz de luz incidente, se puede ver la luz dispersada por las partículas. Este tipo de microscopio se denomina ultramicroscopio.

Los sistemas coloidales son de dos tipos:

Coloides hidrófobos (liófobos). Son generalmente dispersiones de sustancias inorgánicas insolubles (en agua o en otro medio líquido) que no muestran ninguna afinidad por el agua. Estos sistemas, denominados genéricamente *soles*, se caracterizan por su pequeña viscosidad y por ser irreversibles. Ejemplos típicos son: oro, azufre, yoduro de plata o sulfuro de arsénico(III) coloidales.

Coloides hidrófilos (liófilos). Son aquellos sistemas coloidales que, a diferencia de los anteriores, muestran gran afinidad por el disolvente, su viscosidad suele ser elevada y suelen ser reversibles. Genéricamente se denominan *geles* y pueden servir como ejemplo, el almidón y las proteínas.

Estabilidad de los sistemas coloidales. Es interesante discutir por qué las partículas coloidales no coagulan y se separan de la disolución; en otros términos, ¿cual es la estabilidad de los sistemas coloidales?

En primer lugar, los sistemas coloidales difieren de las suspensiones en que su superficie específica (superficie por unidad de masa) es muy grande. Esto se pone de manifiesto con el siguiente ejemplo: Considérese un cristal cúbico de 1 cm de arista. Su superficie es 6 cm^2 . Pero si el cristal se rompe en cubos de 10^{-5} cm (orden de magnitud correspondiente a los coloides) el área es de 60 m^2 .

Sobre estas superficies enormes, la adsorción es muy extensa y la estabilidad de los sistemas coloidales está directamente relacionada con la adsorción sobre la superficie de las partículas coloidales y con la estructura de la capa adsorbida.

Sobre la capa superficial de una disolución en contacto con una superficie sólida, la actividad (concentración) de la sustancia disuelta o el disolvente puede diferir sustancialmente de la actividad en el seno de la disolución. Este fenómeno se denomina **adsorción**. Si la adsorción es positiva, la concentración de la sustancia disuelta en la superficie se incrementa con respecto a la de la disolución. Negativa en caso contrario. Desde el punto de vista analítico, es más importante la primera.

En los coloides hidrófobos, que son los de mayor interés analítico, sobre la superficie de la partícula coloidal se adsorbe fuertemente una capa de iones, si bien, la superficie no adsorbe igualmente todos los iones de la disolución, ya que *"cuando pueden adsorberse varios iones, aquel que forma un compuesto más insoluble con uno de los iones de la partícula coloidal es el que se adsorbe"*.

Un coloide en presencia de exceso de reactivo precipitante adsorberá preferentemente el ión común al precipitante y al precipitado. Así, el AgCl coloidal en presencia de exceso de cloruro sódico, adsorberá los iones representados en la Figura 8.1.a., mientras que si se opera en presencia de

exceso de nitrato de plata, se adoptará la disposición representada en la Figura 8.1b.

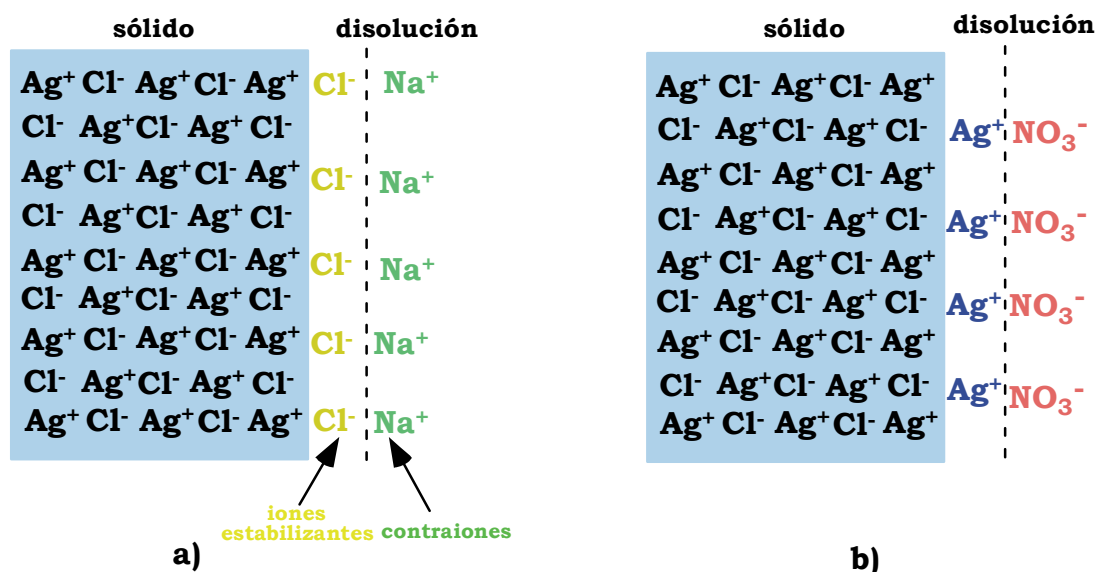


Figura 8.1. Capa adsorbida por partículas coloidales.

De acuerdo con lo representado en la Figura 8.1. se establece una **doble capa eléctrica** entre las partículas y la disolución. Una partícula coloidal de AgCl en el primer caso tiene una superficie cargada negativamente, mientras que el líquido que la rodea es positivo. La existencia de la doble capa eléctrica es la responsable de la estabilidad del coloide, ya que todas las partículas tienen carga del mismo signo y cuando se aproximan, se repelen entre sí.

Si por algún motivo se destruye la doble capa eléctrica, el *so*/ya no es estable y las partículas **floculan**. Esta destrucción de la doble capa puede lograrse por agregado de una cantidad suficiente de electrolito. Los iones del electrolito añadido reemplazan a los contraiones, llegando un momento en que se produce la neutralización de los iones adsorbidos. En este punto (**punto isoeléctrico**) el coloide precipita (coagula o flocula). Los aniones actúan en la floculación de los coloides positivos y los cationes son los agentes floculantes de los negativos.

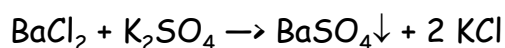
En el proceso de floculación pueden tener lugar la contaminación del precipitado, pues los iones fuertemente floculantes reemplazan a los contraiones adsorbidos primitivamente sobre la superficie de las partículas coloidales. Parte del electrolito adsorbido puede eliminarse por lavado cuidadoso con agua. Sin embargo, en el lavado, a menudo se encuentra otra dificultad, pues durante este proceso, la concentración de electrolito en el líquido sobrenadante es menor que la concentración necesaria para la floculación, con el resultado de que puede producirse el paso inverso. Este

fenómeno se denomina **peptización** y debe tenerse en cuenta en los procedimientos analíticos.

La peptización puede prevenirse lavando con disolución de un electrólito adecuado que no interfiera en etapas subsiguientes. Así, si se quiere obtener un precipitado de AgCl para determinar gravimétricamente cloruro, se puede lavar con HNO₃, que, aunque se adsorba, posteriormente se va a volatilizar en el proceso de secado. Además, se da la circunstancia afortunada de que los coloides floculados suelen envejecer rápidamente, lo que disminuye su superficie total y la cantidad de electrolito adsorbido.

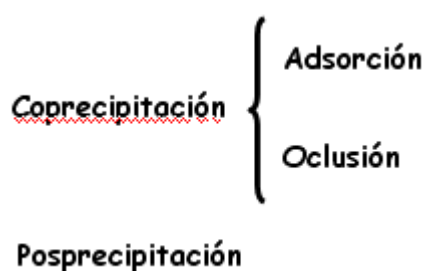
Contaminación de precipitados

Los precipitados contienen con frecuencia impurezas que son solubles en las aguas madres en las condiciones en las que se ha realizado la precipitación. La incorporación de este tipo de impurezas solubles en las condiciones experimentales se denomina **coprecipitación**. Así, cuando se obtiene sulfato de bario según el proceso:



el precipitado de BaSO₄ contiene, además de agua coprecipitada, sulfato y bisulfato potásico, aunque se trata de sales solubles en agua.

Cuando la contaminación ocurre después de formarse el precipitado, se tiene la **posprecipitación**.



Coprecipitación. El fenómeno de la coprecipitación puede tener distintos orígenes, entre los que destaca la adsorción y la oclusión.

El fenómeno de la adsorción ya se discutió en relación con las propiedades de los coloides. Cuando se trata de precipitados microcristalinos, no coloidales, la superficie es tan pequeña, relativamente, que los errores debidos a la adsorción también lo son, aunque la adsorción puede ser importante durante el proceso de precipitación, sobre todo si el

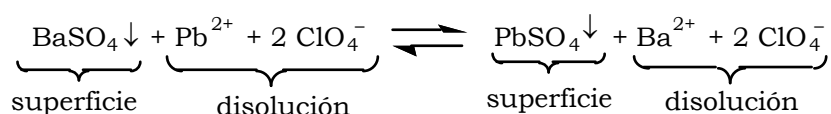
precipitado pasa por una fase coloidal. En cualquier caso, las impurezas coprecipitadas solo causan errores, en análisis gravimétrico, cuando están presentes durante la pesada final del precipitado. Pueden considerarse dos casos:

a) Adsorción de sales con ión común con el precipitado. Las fuerzas residuales de los iones situados en la superficie de un sólido atraerán a iones de signo contrario presentes en la disolución. Si en ésta existe algún ión común con alguno de los del precipitado, dicho ión será atraído preferentemente, puesto que las fuerzas que actúan entre los iones de la red deben ser mayores, en virtud de la baja solubilidad. Si, por este mecanismo, los cationes de la red presentes en la disolución son atraídos y adsorbidos sobre la superficie del precipitado, también será atraído sobre ella un número equivalente de aniones, ya que de otra manera la disolución adquiriría una carga negativa libre y la superficie carga positiva, lo cual es imposible. En consecuencia, se adsorbe sobre la superficie del precipitado una sal que contenga algún ión de la red.

Cuando se trate de distintas sales, con el mismo ión común de la red, la adsorción es tanto mayor, cuanto menor sea la solubilidad de la sal.

Además de la solubilidad, hay otros dos factores que influyen sobre la adsorción: la constante de disociación y la deformabilidad. En cuanto al primer factor, la adsorbabilidad aumenta cuanto menor es la disociación (el H_2S , por ser un electrolito débil es adsorbido fuertemente por los sulfuros metálicos) y también aumenta al hacerlo la deformabilidad de los iones adsorbidos.

b) Adsorción de sales sin ión común (adsorción por cambio iónico). Entre el precipitado y la disolución se establece un equilibrio dinámico que puede dar lugar a procesos de coprecipitación como, por ejemplo, el siguiente: cuando se agita un precipitado de BaSO_4 con una disolución diluida de perclorato de plomo, los iones Pb^{2+} son fuertemente atraídos por el precipitado, pues el sulfato de plomo es muy poco soluble, como consecuencia de lo cual los iones Ba^{2+} de la superficie son reemplazados parcialmente por iones Pb^{2+} , teniendo lugar el siguiente proceso de intercambio:



Esta reacción ocurre a pesar de no haber sobrepasado el producto de solubilidad del PbSO_4 .

Los precipitados también pueden contaminarse por **oclusión** cuando tiene lugar el confinamiento físico de una pequeña porción de las aguas madres en huecos o grietas que se forman durante el crecimiento rápido de los cristales. Hay que tener en cuenta que estas sustancias ocluidas no se eliminan en el proceso de lavado y en determinaciones gravimétricas, el agua que pueda estar ocluida se volatiliza, pero esto no sucede con aquellas impurezas no volátiles que pueda contener.

Para reducir este tipo de contaminación pueden ser de utilidad lo siguiente:

- Mantener la disolución diluida, para que las aguas madres contengan poco soluto.
- Efectuar la precipitación en condiciones en las que el crecimiento cristalino sea lento.

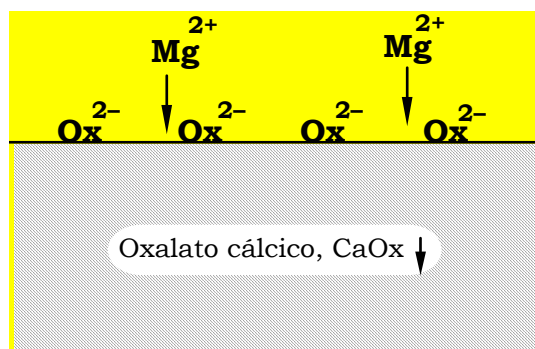
En sentido amplio, también puede denominarse oclusión a la sustitución de cationes o aniones de la red cristalina por cationes o aniones de la misma carga y de tamaños similares. En estos casos tienen lugar sustituciones isomórficas, formándose *cristales mixtos*, también denominados *soluciones sólidas*. Un ejemplo muy típico es el siguiente: cuando se agita un poco de precipitado reciente de BaSO_4 con una disolución diluida de KMnO_4 , éste último se incorpora en forma de disolución sólida al precipitado de BaSO_4 , no pudiendo eliminarse el permanganato por lavado.

Posprecipitación. Si en una disolución existen dos iones, uno de los cuales precipita rápidamente y el otro lentamente con el mismo reactivo, el precipitado del primero está con frecuencia contaminado con el segundo. Por ejemplo, cuando a una disolución que contiene los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} se añade oxalato, se forma un precipitado de oxalato cálcico, pero si dicho precipitado se deja en contacto con las aguas madres, al cabo de cierto tiempo coprecipita oxalato magnésico. Experimentalmente se observa que:

- El oxalato magnésico no precipita en ausencia de Ca^{2+} .
- Precipita muy poco oxalato magnésico simultáneamente con oxalato cálcico.

- El oxalato magnésico precipita cuando se deja oxalato cálcico en contacto con las aguas madres.

Estos hechos sugieren el siguiente mecanismo: como el oxalato está en exceso en la disolución, se adsorberá sobre la superficie del precipitado de oxalato cálcico.



La concentración de oxalato sobre la superficie puede llegar a ser lo suficientemente grande como para que se produzca una disolución sobresaturada respecto al oxalato magnésico, lo cual provocaría su precipitación.

El fenómeno de la posprecipitación puede reducirse evitando el contacto prolongado entre el precipitado y las aguas madres. Si esto no es posible, puede añadirse un líquido inmiscible con el agua tan pronto como se haya completado la precipitación primaria, con objeto de recubrir las partículas del precipitado. Evidentemente, esta sustancia añadida (usualmente un disolvente orgánico) debe ser fácilmente volatilizable si el precipitado se va a usar con fines gravimétricos.

CONDICIONES PARA EL ANALISIS POR PRECIPITACION GRAVIMETRICA

Para que un precipitado pueda usarse en análisis gravimétrico debe cumplir una serie de requisitos, tanto la forma obtenida en el proceso de precipitación propiamente dicho, como la forma en la que se va a realizar la pesada final.

Forma de precipitación

1. El precipitado debe ser **poco soluble**. La parte no precipitada debe ser inferior a la masa más pequeña que pueda detectarse con la balanza analítica (0.1 mg).

2. El precipitado debe ser **fácilmente filtrable y lavable**. El tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente grande para que sea retenido por el filtro durante la filtración y lavados subsiguientes.
3. El precipitado debe ser **puro**. No debe producirse contaminación por las sustancias solubles que quedan en disolución. Para ello, deben elegirse las condiciones de precipitación más adecuadas (ver más adelante).
4. El proceso de precipitación debe estar libre de **interferencias**. Los otros constituyentes presentes no deben ser precipitados por el reactivo ni impedir la precipitación del constituyente buscado.

Forma de pesada

Cuando la forma en que se precipita una especie es a la vez la forma en que se va a pesar, únicamente se necesita eliminar el disolvente (por ejemplo, el AgCl filtrado en placa de vidrio) o, en ocasiones, el elemento filtrante (por ejemplo, el BaSO₄ filtrado sobre papel). Sin embargo, con frecuencia, hay que transformar la forma precipitada inicialmente en otra sustancia adecuada para la pesada. Por ejemplo, el Mg²⁺ se precipita como MgNH₄PO₄ y se pesa como Mg₂P₂O₇. De la misma manera, el Fe³⁺ se precipita como óxido hidratado, Fe₂O₃·xH₂O, pero nunca se pesa como tal, pues después de secarlo a unos 100 °C el precipitado contiene una cantidad indefinida de agua que depende de las condiciones particulares en las que se ha precipitado y secado. Por ello, se calcina*, para convertirlo en la forma anhidra Fe₂O₃ y pesarlo así.

En general, las condiciones que debe reunir la forma en que se pesa son:

1. El precipitado debe tener una **composición definida y conocida**.
2. El precipitado debe poder obtenerse a **temperaturas relativamente bajas** y, por otra parte, ser estable a temperaturas más elevadas, para que no sea necesario un control crítico de las condiciones de calefacción.
3. El residuo seco o calcinado **no debe absorber los componentes de la atmósfera** (O₂, CO₂, H₂O, etc.)
4. Debe tener un **factor gravimétrico favorable** (ver más adelante).

* El término "calcinación" significa calefacción a una temperatura alta o moderadamente alta.

ETAPAS DEL ANALISIS GRAVIMETRICO

Las etapas necesarias para llevar a cabo un análisis gravimétrico son:

1. Muestreo y preparación de la muestra.
2. Pesada de la muestra.
3. Disolución.
4. Preparación de la disolución para la precipitación.
5. Precipitación.
6. Digestión.
7. Filtración.
8. Lavado.
9. Tratamiento térmico del precipitado.
10. Pesada.
11. Cálculos.

Las tres primeras etapas son comunes a todos los métodos de análisis cuantitativo y se han expuesto con anterioridad.

Preparación de la disolución para la precipitación

La preparación de la disolución para llevar a cabo la precipitación depende de las características particulares de cada muestra y del tratamiento a que haya sido sometida hasta ese momento. Por ello, a continuación únicamente se indican algunas situaciones que se presentan con cierta frecuencia:

- A menudo es necesario reducir el volumen de disolución por evaporación del disolvente. Las evaporaciones deben efectuarse sobre baños de vapor o sobre placa calefactora a baja temperatura para que las mismas puedan realizarse sin llegar a ebullición, la cual puede conducir a pérdidas mecánicas.
- La precipitación deberá efectuarse sobre una alícuota y nunca sobre la totalidad de la disolución procedente de la muestra.
- En cuanto al **ajuste de las condiciones de precipitación**, debe tenerse en cuenta lo siguiente:

Posibles **interferencias** y su eliminación mediante una separación preliminar o por enmascaramiento.

Ajuste del **pH de precipitación**, el cual es importante porque influye sobre la solubilidad del precipitado y sobre las posibles interferencias. Por ejemplo, la 8-hidroxiquinoleína (oxina) puede utilizarse para precipitar un gran número de elementos, pero mediante el control del pH pueden llevarse a cabo precipitaciones selectivas. Así, el Al^{3+} precipita a pH 4, mientras que el Mg^{2+} lo hace a valores más altos de pH. Sin embargo, el pH no puede ser demasiado elevado para evitar la precipitación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Temperatura y estado de oxidación de la especie precipitada.

- **Elección del reactivo precipitante.** La elección del reactivo depende de las características de la especie a determinar. En los capítulos anteriores se han citado un cierto número de ejemplos en los que se empleaban reactivos inorgánicos como agentes precipitantes. Por otra parte, un número considerable de compuestos orgánicos sirve para la determinación de ciertas especies químicas, y de las que más adelante se indicarán sus principales características y aplicaciones.

Precipitación

Las condiciones experimentales de precipitación deben elegirse para que el precipitado cumpla los requisitos de **pureza, insolubilidad y facilidad de filtración**. Considerando todos los factores que influyen sobre las características físicas de los precipitados, y que se han expuesto anteriormente, las condiciones más favorables para la precipitación pueden resumirse en las siguientes:

- Precipitar a partir de **disoluciones relativamente diluidas**, para que la sobresaturación sea pequeña.
- Añadir los reactivos precipitantes **lentamente** y con **agitación**.
- Precipitar en disolución **caliente**, para que la solubilidad no sea demasiado pequeña, y después enfriar para que la precipitación sea cuantitativa.
- Cuando la precipitación se ha completado, añadir un **ligero exceso de reactivo precipitante** para disminuir la solubilidad por efecto del ión común.

Para conseguir las condiciones anteriores se han descrito diferentes **métodos prácticos de precipitación**, entre los que cabe destacar:

1. **Precipitación a partir de disoluciones muy diluidas.** El método consiste en añadir gota a gota, desde sendas buretas, el reactivo precipitante y la muestra, a una disolución diluida, o simplemente a agua hirviendo con algún electrolito inerte (para evitar la fase coloidal). En la Figura 8.2. se esquematiza para la precipitación de BaSO_4 . Por este método se obtienen cristales puros, muy bien desarrollados, si bien, al final de la precipitación, el electrolito inerte acumulado puede contaminar el precipitado.
2. **Precipitación a partir de disoluciones muy concentradas.** Se precipita en frío y con alta sobresaturación, con lo que se obtienen cristales submicroscópicos, incompletamente desarrollados, muy contaminados y con grandes tensiones internas. Después se diluye con agua caliente, teniendo lugar una recrystalización con autopurificación.

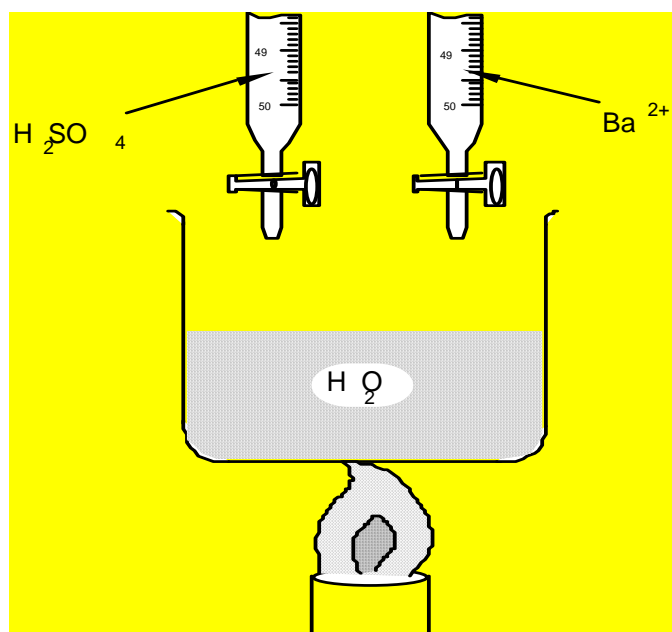
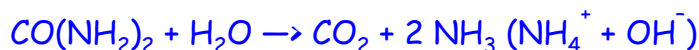


Figura 8.2. Precipitación de BaSO_4 .

3. **Precipitación en fase homogénea.** En este método el agente precipitante no se añade directamente, sino que se genera "in situ" mediante una reacción química a una velocidad comparable a la velocidad de crecimiento de los cristales. De este manera, el precipitado se forma en unas condiciones de muy baja sobresaturación, con lo que se obtienen cristales grandes y con elevada pureza. A continuación se indican algunos ejemplos de aplicación práctica del método.

- **Precipitación por medio de urea.** Es de utilidad para la precipitación de aquellas sustancias cuya solubilidad se afecte por el pH; por ejemplo, los hidróxidos metálicos.

La urea se hidroliza lentamente según el proceso:



y la temperatura aumenta la velocidad de la reacción de hidrólisis. Para la precipitación de hidróxidos metálicos (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc.) la forma de proceder es ajustar el pH a un valor al cual sea soluble el hidróxido, añadir la cantidad apropiada de urea y calentar. La lenta generación de amoníaco sirve para elevar el pH de manera gradual y uniforme.

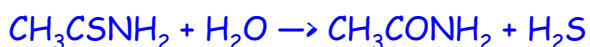
También puede usarse para precipitar oxalato cálcico. Cuando se añaden ácido oxálico y urea a una disolución ácida de iones Ca^{2+} , y la mezcla se calienta, el pH se incrementa lentamente y de esta forma se consigue la precipitación de oxalato cálcico en las condiciones más favorables.

- **Generación de iones sulfato.** Cuando se calienta una disolución de ácido sulfámico, se generan iones sulfato, según el proceso:



El ión SO_4^{2-} puede utilizarse para precipitar Ba^{2+} o cualquier especie que forme sulfatos insolubles.

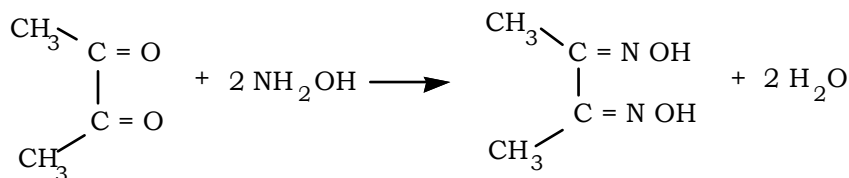
- **Precipitación de sulfuros.** Puede generarse sulfuro por hidrólisis de tioacetamida*



Las características físicas de los precipitados de muchos sulfuros metálicos se mejoran considerablemente operando en estas condiciones, en lugar de hacerlo con H_2S gaseoso, si bien, existe la complicación adicional de que muchos iones metálicos reaccionan directamente con tioacetamida.

- **Síntesis del reactivo precipitante.** En algunos casos de precipitación con reactivos orgánicos, tal como la dimetilglioxima, puede sintetizarse el propio reactivo en el mismo medio de precipitación

* Este reactivo se ha propuesto como sustituto del H_2S en la Marcha Analítica de cationes del ácido sulfhídrico.



El mayor interés del método reside en que el reactivo se sintetiza homogéneamente por toda la disolución y el precipitado resultante (por ejemplo, con Ni^{2+}) estará formado por cristales mayores y más fáciles de filtrar que cuando se añade directamente el propio reactivo.

Digestión del precipitado

Ya se comentó anteriormente la conveniencia de mantener el precipitado durante un cierto tiempo en contacto con las aguas madres, frecuentemente a temperatura superior a la del ambiente (ver: "Envejecimiento cristalino"). Si la solubilidad del precipitado es grande, será necesario dejar enfriar a temperatura ambiente antes de filtrar.

El proceso de digestión es muy útil para precipitados cristalinos, y algo beneficioso para los precipitados coagulados, pero no suele utilizarse para los precipitados gelatinosos.

Filtración

Es necesario para la separación del precipitado de las aguas madres. Sobre la velocidad de filtración influyen los siguientes factores: **estructura del material filtrante, tamaño de partícula y características mecánicas del precipitado**, además de la **viscosidad** del líquido que atraviesa el filtro.

La filtración no debe considerarse solamente como una separación mecánica, pues existen fenómenos superficiales en los capilares que juegan un papel importante. Algunos de éstos son los siguientes:

- **Hidratación.** La retención de agua por los capilares o elementos filtrantes tiene gran importancia en la velocidad de filtrado. Esta es la razón de por qué, a veces, filtros con tamaños de poro relativamente grandes pueden retener precipitados muy finos.
- **Adsorción.** La celulosa del papel de filtro presenta propiedades adsorptivas de cierta intensidad. En muchos casos esto se debe a procesos de intercambio iónico en los que participan grupos aniónicos (carboxilos).

- **Efecto electrocinético.** El potencial desarrollado entre la corriente de líquido y las paredes del capilar puede jugar un papel importante en la filtración. Cuando se filtran disoluciones acuosas, el filtro, que tiene una constante dieléctrica menor que los líquidos, adquiere carga negativa y por ello atrae las partículas coloidales positivas y repele las negativas.
- **Efecto del propio precipitado.** No hay que olvidar que el propio precipitado hace de filtro, de forma que cuando se trata de un precipitado gelatinoso, la velocidad de filtración puede decrecer considerablemente. Por ello, se acostumbra a transferir el precipitado con las últimas porciones de las aguas madres.

La elección del material filtrante debe hacerse en función del tamaño de los cristales y del tratamiento térmico posterior.

Filtración por papel. Se lleva a cabo operando como se indica en la Figura 8.3. Ha de realizarse con papel "*cuantitativo*" ("sin cenizas") y es adecuado para precipitados gelatinosos y aquellos que deben calcinarse antes de ser pesados. Por supuesto, no es adecuado para precipitados (por ejemplo, AgCl) que tengan tendencia a reducirse con el carbón o los gases formados al quemarse el papel.

En cuanto a la forma de proceder, es importante (ver Figura 8.3.) que el vástago del embudo toque un lado del vaso, para evitar salpicaduras y para facilitar el proceso de filtración debido a la succión producida por la columna de líquido contenida en el vástago.

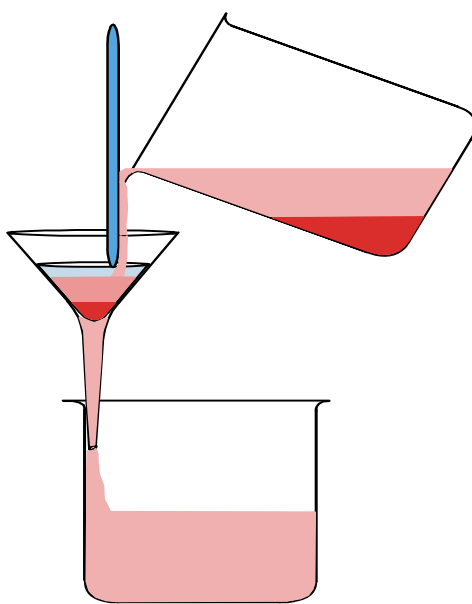


Figura 8.3. Filtración por papel.

Filtración con placa. En este epígrafe se incluyen los crisoles filtrantes con fondo poroso o las placas de vidrio también de fondo poroso. La utilización de estos elementos filtrantes (Figura 8.4.) presenta las ventajas e inconvenientes siguientes:

Ventajas:

Rapidez, debido a la succión por el vacío.

Lavado más fácil y eficaz.

No existe el peligro debido al carácter reductor del papel.

El secado y la calcinación pueden llevarse a cabo sin demasiados problemas.

Inconvenientes:

No es adecuado para precipitados gelatinosos.

No es conveniente filtrar precipitados que no puedan disolverse fácilmente.

Si la placa es de vidrio, puede no resistir la temperatura de calcinación.

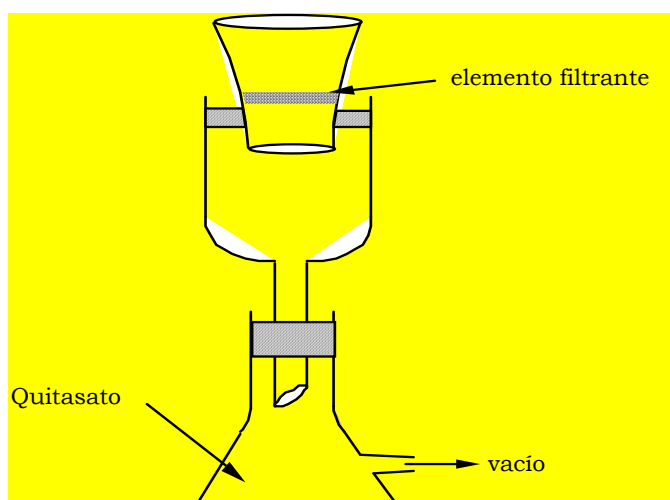


Figura 8.4. Filtración con placa.

Lavado del precipitado

El lavado debe efectuarse con algo de reactivo precipitante, para disminuir las pérdidas por solubilización del precipitado. También hay que tener en cuenta la posible tendencia del precipitado a peptizarse. Si esto ocurre, se lava con un electrolito, el cual debe eliminarse fácilmente.

Es importante tener en cuenta lo siguiente: para una cantidad dada de líquido de lavado, el precipitado se lavará más completamente usando muchas porciones pequeñas que si se emplean pocas porciones grandes.

El *lavado por decantación* presenta las ventajas de que la eficacia es mayor, al poder agitar la suspensión del precipitado en el vaso y el líquido de lavado pasa por el filtro con más facilidad antes de que los poros se obstruyan o queden cubiertos por partículas del precipitado. De todas formas, no siempre es beneficioso lavar por decantación, ya que si el precipitado es de grano grueso y filtra bien, no se gana mucho aplicando este método.

Tratamiento térmico del precipitado

En cualquier procedimiento gravimétrico de precipitación, al final, se debe separar la sustancia en una forma adecuada para su pesada. Aun cuando se haya minimizado la coprecipitación, todavía se tiene el problema de la eliminación del disolvente y cualquier electrolito que se haya añadido al líquido de lavado. Ya se comentó que algunos precipitados se pesan en la misma forma en que se han precipitado, mientras que otros necesitan transformarse durante el proceso de calcinación. El tratamiento térmico del precipitado dependerá, pues, de las propiedades del propio precipitado y de la tenacidad con la que el agua sea retenida por el sólido.

Algunos precipitados constituidos por cristales grandes y que han sido filtrados con placa pueden secarse incluso a temperatura ambiente (en ocasiones, lavando con alcohol y éter y pasando aire durante algunos minutos). Por supuesto, el precipitado no debe ser higroscópico, no debe poder oxidarse o descomponerse ni reaccionar con el CO_2 de la atmósfera. Otros precipitados pierden agua con facilidad en una estufa a 100-130 °C. Tal es el caso del AgCl .

Cuando el precipitado se ha filtrado en papel, éste debe quemarse (en presencia de abundante aire para evitar posibles reducciones) y el precipitado calentarse a temperatura elevada para eliminar las últimas trazas de humedad.

Con precipitados gelatinosos puede ser necesario calentar al rojo; en estos casos, parte del agua está adsorbida en capilares muy finos o bien unida estructuralmente al compuesto. En otras ocasiones es necesario alcanzar temperaturas del orden de los 1000°C (por ejemplo, Al_2O_3) para que la sustancia pierda su higroscopicidad. En cualquier caso, es necesario conocer el comportamiento térmico del precipitado, con objeto de utilizar la

temperatura de desecación o calcinación adecuada. Con esta finalidad se emplea la **termogravimetría**.

La técnica termogravimétrica consiste en la determinación del peso de una sustancia en función de la temperatura. En la Figura 8.5. A. se muestra la curva termogravimétrica (TG) del $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

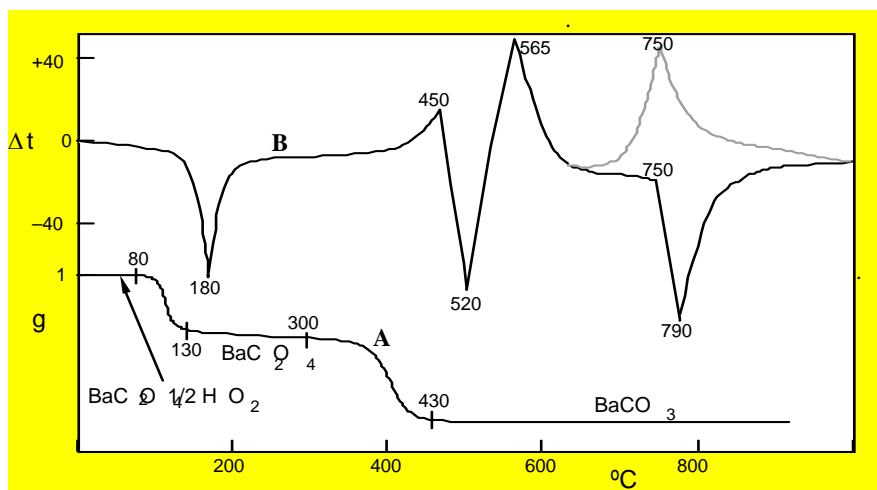


Figura 8.5. Comportamiento térmico del oxalato cálcico.

A. Curva Termogravimétrica. B. Análisis Térmico Diferencial

Entre 80 y 130 °C tiene lugar la deshidratación. El BaC_2O_4 anhidro es estable hasta los 300 °C, perdiendo CO a temperaturas superiores, para transformarse en BaCO_3 .

Es evidente que un precipitado debe calcinarse en un margen de temperaturas en el que la curva sea plana, según lo cual, el precipitado de oxalato bárico puede pesarse como sal anhidra o como carbonato.

Los datos obtenidos de la curva termogravimétrica son importantes, si bien no se obtiene información acerca de posibles cambios estructurales, siempre que dichos cambios no representen variación de peso. Así, por ejemplo, el Al_2O_3 muestra peso constante desde 475 °C, si bien es higroscópico, y no pierde la higroscopicidad hasta unos 1100 °C, lo cual no se registra en la curva termogravimétrica.

Análisis Térmico Diferencial. Consiste en medir la diferencia de temperatura entre la sustancia en estudio y un material térmicamente estable, tal como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuando ambos se calientan en condiciones idénticas. Estas diferencias de temperatura se relacionan con procesos químicos o cambios de fase que puedan ocurrir. Así, si en la muestra se produce un proceso endotérmico (por ejemplo, liberación de agua) su

temperatura bajará respecto a la del inerte, mientras que si, por el contrario, tienen lugar un proceso exotérmico, la temperatura de la muestra será mayor que la del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura 8.5. B. se ha representado el termograma obtenido por análisis térmico diferencial (ATD) del oxalato de bario. El pico endotérmico a 180 °C indica la pérdida de agua de cristalización. Las fluctuaciones observadas entre 400 y 600 °C corresponden a dos procesos que se producen simultáneamente, pero a diferente velocidad; uno endotérmico (reacción $\text{BaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{CO}$) y otro exotérmico (liberación de CO). Finalmente, el pico endotérmico a 790 °C corresponde a la transformación de la variedad ortorrómbica en la forma hexagonal (obsérvese que esta transformación no se detecta en TG). Este último cambio es reversible, como puede deducirse de la curva de enfriamiento representada por la línea de puntos.

Pesada del precipitado

Durante la pesada del precipitado deberá cuidarse de que el crisol, o la placa, los cuales representan la mayor parte del peso, estén en las mismas condiciones que cuando se pesaron vacíos. Por ello, el pre-tratamiento del crisol vacío deberá ser exactamente el mismo que cuando contiene el precipitado. La pesada debe realizarse a temperatura ambiente y es fundamental que el precipitado no altere su composición durante el enfriamiento. Asimismo, no deberá absorber humedad atmosférica ni CO_2 .

El tiempo transcurrido entre el proceso de calefacción y la pesada es de gran importancia, así como el almacenaje durante el enfriamiento. La superficie del material de vidrio, porcelana y platino adsorbe a temperatura ambiente cantidades considerables de agua, la cual se elimina al calentar, pero que es re-adsorbida al enfriar. Para prevenir esto, lo más sencillo es enfriar en el interior de un desecador conteniendo un agente desecante, como CaCl_2 , gel de sílice ó P_2O_5 .

El tratamiento térmico del precipitado implica en ocasiones un cambio químico, y en todos los casos la eliminación del disolvente. Para saber cuando ha finalizado el proceso es necesario llegar hasta "**peso constante**", que consiste en lo siguiente: el precipitado se calienta a la temperatura deseada durante un periodo razonable; después se enfría y se pesa. A continuación se vuelve a calentar, generalmente durante un periodo corto, y se pesa otra vez. Si las dos pesadas son similares (con una variación de 0.2 a 0.5 mg) se considera que el proceso ha finalizado. Con esto, el precipitado se ha calcinado a "peso constante".

Cálculos

Los cálculos en análisis gravimétrico son muy simples y se basan en las leyes de la estequiometría. Generalmente se desea conocer el porcentaje en peso de un constituyente dado en una muestra, para lo cual se aplica la fórmula:

$$\% A = \frac{P_A}{P_M} \cdot 100$$

donde **A** es el porcentaje buscado, **P_A** el peso del constituyente y **P_M** el peso de la muestra.

Si el constituyente se pesa en la misma forma en que se expresa el porcentaje, solamente es necesario reemplazar **P_A** por el peso del residuo seco o calcinado. Sin embargo, lo normal es que el constituyente de interés se pese en forma de un compuesto que lo contenga en una cantidad constante y conocida. En este caso es necesario hallar el valor de **P_A** a partir del peso del residuo, **P'_A**, lo cual puede hacerse a partir de la expresión:

$$P_A = F \times P'_A$$

donde **F** es el denominado **factor gravimétrico**, que se define como:

$$F = \frac{\text{Peso fórmula de la sustancia buscada}}{\text{Peso fórmula de la sustancia pesada}} \cdot \frac{a}{b}$$

siendo **a** y **b** números enteros relacionados con la estequiometría de las sustancias buscada y pesada.

Ejemplo 8.1. Se analiza por gravimetría el hierro contenido en una muestra, precipitándolo como hidróxido y pesando como Fe_2O_3 . 0.2500 g. de muestra originan 0.1854 g. de Fe_2O_3 . Calcular el porcentaje de Fe en la muestra.

$$P_A = F \times P'_A = \frac{2Fe}{Fe_2O_3} \times P'_A = 0.69944 \times 0.1854 = 0.1297g$$

$$\%Fe = \frac{P_A}{P_M} \cdot 100 = \frac{0.1297}{0.2500} \cdot 100 = 51.87\%$$

En las reacciones que implican la formación de varios compuestos intermedios, en general, no es necesario calcular los pesos de estos compuestos para encontrar la cantidad de componente buscado. Así, por ejemplo, si se determina arsénico transformándolo en Ag_3AsO_4 y luego en AgCl , el factor gravimétrico es:

$$F = \frac{\text{As}}{3\text{AgCl}}$$

ya que $1 \text{ As} \rightarrow 1 \text{ Ag}_3\text{AsO}_4 \rightarrow 3 \text{ AgCl}$.

En la práctica, y como ya se ha indicado, interesa que el factor gravimétrico sea pequeño, porque esto significa que una pequeña cantidad del constituyente analizado originará una cantidad grande de la forma pesada.

Análisis indirecto. Una determinación gravimétrica es indirecta cuando el porcentaje de un componente se obtiene sin necesidad de pesar separadamente el precipitado que pueda formar esa sustancia, sino que se obtiene por determinados cálculos aritméticos, normalmente muy sencillos. Así, por ejemplo, es posible determinar las cantidades de KCl y NaCl en una mezcla pura de los dos obteniendo el peso de AgCl que origina una determinada cantidad de muestra. El problema se resuelve con el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = a \\ \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} x + \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} y = b \end{array} \right\} \begin{array}{l} x = \text{peso de NaCl} \\ y = \text{peso de KCl} \end{array}$$

donde **a** es el peso de muestra, y **b** el peso de precipitado de AgCl obtenido.

APLICACIONES

Dentro de las múltiples aplicaciones de los métodos gravimétricos, únicamente se indicarán algunos ejemplos de determinaciones de especies inorgánicas, tanto con reactivos precipitantes inorgánicos como orgánicos, así como un par de determinaciones de compuestos orgánicos de interés.

Determinación gravimétrica de especies inorgánicas con reactivos inorgánicos

En la Tabla 8.2. se muestra un resumen de algunas determinaciones gravimétricas de especies inorgánicas, tanto en forma de óxidos, como en forma de sales. Sin dar una información exhaustiva, ni entrar en procedimientos detallados, a continuación se indican, de forma resumida algunas peculiaridades de las mencionadas determinaciones.

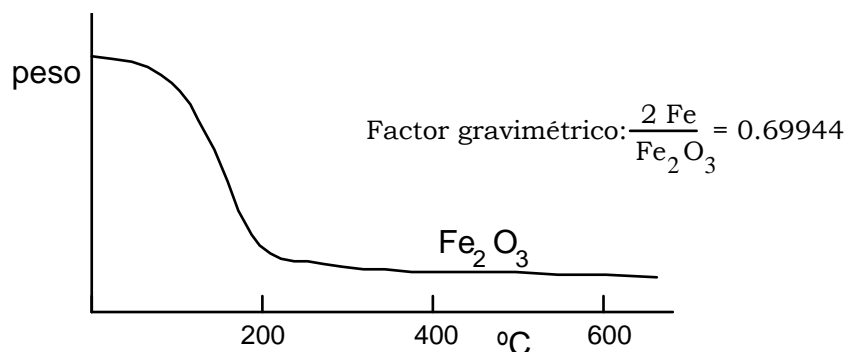
Hierro(III). Hidróxido muy insoluble, lo que implica una gran sobresaturación relativa durante la precipitación. Formación de coloides hidrófobos.

Precipitante: No se debe utilizar NaOH (gran sobresaturación, al ser el NaOH una base fuerte). Se usa amoníaco porque con él se obtiene menor sobresaturación, puede controlarse mejor el pH (formación de tampones), el exceso se volatiliza fácilmente y el NH_3 puede formar complejos solubles con ciertos iones divalentes.

Precipitado: Digestión a temperatura ambiente.

Filtración: Papel, ya que hay que calcinar. Poros pequeños, pero no demasiado, para que la filtración y el lavado no sean excesivamente lentos. No succionar (obstrucción de los poros por partículas submicroscópicas).

Tratamiento térmico: Calcinación para eliminar el agua fuertemente retenida, para destruir el papel y para que tenga lugar la transformación del precipitado en variedades no higroscópicas. Precaución: operar en condiciones oxidantes para evitar que el carbón reduzca algo de Fe(III) .



Aluminio(III). Hidróxido anfótero, lo que implica que la precipitación haya que hacerla a un pH bien definido, pues la solubilidad mínima se produce en una zona de pH relativamente estrecha.

Precipitante: Amoníaco en presencia de rojo de fenol, cuyo intervalo de viraje es el comprendido entre 6.4 y 8.2.

Precipitado: No se gana mucho con someter el precipitado a digestión. No lavar con agua pura (peptización).

Filtración: Papel de poro grueso.

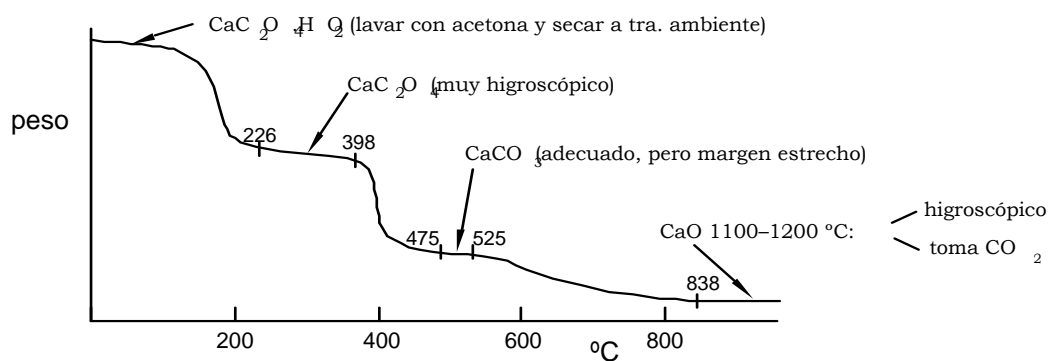
Tratamiento térmico: A 950 °C todavía retiene 1-2 % de agua. A 1100 °C se tiene $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estable, pero higroscópico. Factor gravimétrico: $2\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.52923$

Calcio (II). Precipitado no demasiado insoluble.

Precipitación: Tratar una disolución ácida caliente de Ca^{2+} con oxalato amónico o ácido oxálico y neutralizar a continuación con amoníaco. Deben estar ausentes todos los cationes excepto alcalinos y magnesio.

Filtración: Dependiente de la forma de pesada.

Tratamiento térmico:



Factores gravimétricos: $\text{Ca}/\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0.27430$; $\text{Ca}/\text{CaCO}_3 = 0.40044$

Tabla 8.2.
Determinación gravimétrica de algunos cationes y aniones frecuentes

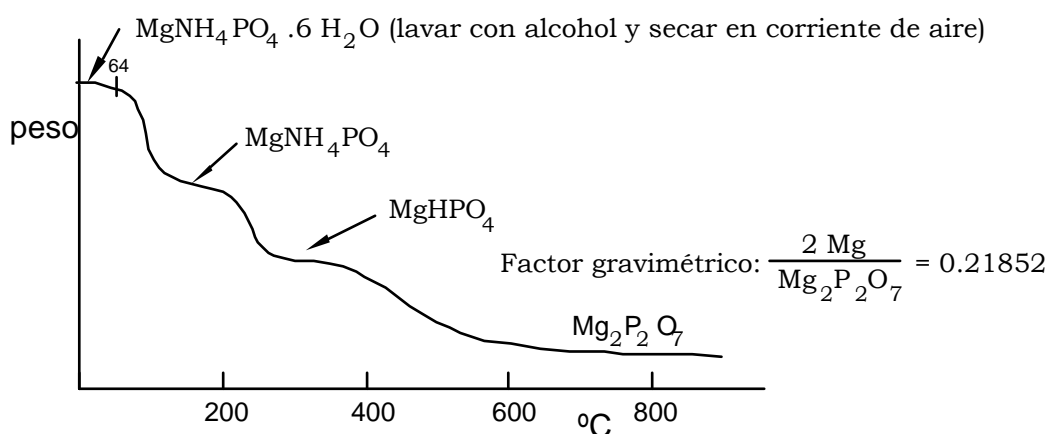
Especie analizada	pKs	Medio	Precipitante	Precipitado	Filtración	Tratamiento térmico	Pesada	Interferencias
Fe^{3+}	38	pH>4	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ urea (fas hom.)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	papel	800-900°C	Fe_2O_3	muchos metales
Al^{3+}	32	pH=7	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ urea (fas hom.)	$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	papel	1200°C	Al_2O_3	muchos metales
Ca^{2+}	8.7	neutro o amoniacal	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	placa	100°C	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	muchos metales excepto Mg^{2+} , Na^+ , K^+
					placa	475-525°C	CaCO_3	
					papel	1100-1200°C	CaO	
Mg^{2+}	12.6	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	papel	1000°C	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Muchos metales excepto Na^+ , K^+
Ag^+ (Cl^-)	9.8	HNO_3	$\text{Cl}^-(\text{Ag}^+)$	AgCl	placa	120°C	AgCl	$\text{Hg}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Tl}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$, (Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^-)
Ba^{2+} (SO_4^{2-})	10	ácido	SO_4^{2-} (Ba^{2+})	BaSO_4	papel (fino)	800-900°C	BaSO_4	Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}

Magnesio (II).

Precipitación: Tratar una disolución ácida de la muestra con exceso de fosfato amónico y añadir entonces un exceso de amoníaco a temperatura ambiente.

Precipitado: Tendencia a formar disoluciones sobresaturadas. Dejar reposar unas horas en frío.

Tratamiento térmico:

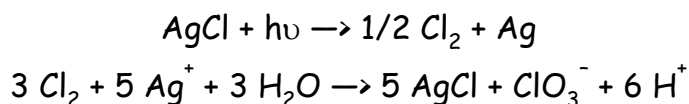


Plata (I). (Cloruro). El AgCl es un coloide floculado. Amorfo. No tiene tendencia a impurificarse.

Precipitación: En presencia de HNO_3 , que evita la precipitación de sales de plata insolubles en medio neutro (carbonato, fosfato, etc.).

Precipitado: Flocular el coloide: calefacción, agitación y posterior enfriamiento. Lavar con HNO_3 diluido para evitar la peptización.

Fotosensible:



Se pierde 1 átomo de cloro y se ganan 5 de plata, con lo que se produce un aumento de peso del precipitado.

Filtración: Placa de vidrio. El papel reduce la Ag^+

Tratamiento térmico: Secar en estufa a 120 °C. Factor gravimétrico: $\text{Ag}/\text{AgCl} = 0.75263$

Bario (II) (Sulfato).

Precipitación: Se hace en medio clorhídrico y cerca del punto de ebullición, con lo que se evita la precipitación del carbonato y fosfato, no coprecipita Ba(OH)_2 y el precipitado es denso y fácil de filtrar.

Precipitado: Tiene mucha tendencia a contaminarse. Para purificarlo, se disuelve en disolución amoniacal de AEDT y se reprecipita en medio ácido.

Tratamiento térmico: Temperatura óptima: 800-900 °C. Quemar el papel con libre acceso de aire y añadir H_2SO_4 para evitar la reducción parcial a S^{2-} .



Factor gravimétrico: $\text{Ba/BaSO}_4 = 0.58847$

Determinaciones gravimétricas con precipitantes orgánicos

Hay un gran número de compuestos orgánicos que pueden utilizarse como agentes precipitantes para iones inorgánicos. Algunos de estos reactivos son útiles, tanto en análisis gravimétrico como en separaciones por extracción.

La utilización de reactivos orgánicos como agentes precipitantes presenta una serie de **ventajas** frente a los reactivos inorgánicos entre las que pueden destacarse:

- Algunos reactivos orgánicos muestran un alto grado de selectividad, por lo que solo precipitan con un número limitado de cationes. La selectividad se puede aumentar de forma considerable en muchas ocasiones controlando factores tales como el pH.
- Los precipitados obtenidos son frecuentemente de grano grueso y voluminosos, por lo que suelen ser fáciles de manejar.

- El precipitante suele tener un peso molecular elevado, por lo que el factor gravimétrico es pequeño. Esto, naturalmente, es ventajoso cuando el precipitado se pesa como compuesto orgánico, porque, cuando es necesario calcinar, como ocurre en el caso de los cupferratos, se pierde esa ventaja.
- En algunas ocasiones, un metal se puede precipitar con un reactivo orgánico y posteriormente disolver el precipitado en un disolvente adecuado para llevar a cabo una determinación por volumetría o fotometría.

Respecto a los **inconvenientes**, pueden citarse los siguientes:

- La limitada solubilidad en agua de muchos reactivos orgánicos hace necesario añadir un cierto exceso de reactivo precipitante, lo que provoca un peligro de contaminación del precipitado.
- Algunos precipitados obtenidos con reactivos orgánicos no pueden pesarse como tales, debido a las siguientes causas: no tener composición definida, volatilizarse a la temperatura necesaria para eliminar el agua o descomponerse la molécula orgánica antes de llegar a peso constante.
- Muchos precipitados no se humedecen fácilmente por el agua, y tienden a flotar en la superficie y a ascender por la pared del vaso, con lo que la manipulación no es fácil. En estas ocasiones se puede adicionar una pequeña cantidad de agente humectante antes de la filtración.

Los compuestos insolubles que forman los reactivos orgánicos son, fundamentalmente de dos tipos: compuestos de carácter salino y quelatos.

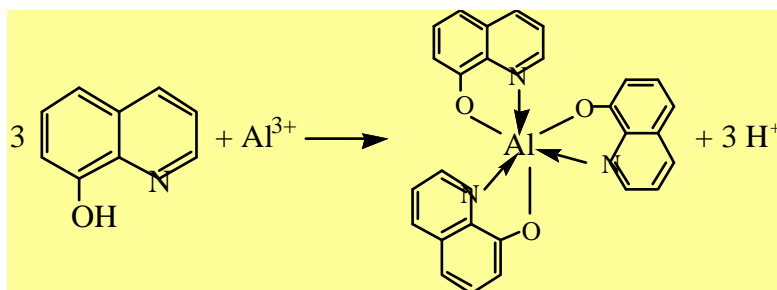
Compuestos de carácter salino (compuestos de asociación iónica). Se forman compuestos salinos entre los reactivos orgánicos que se encuentran altamente ionizados en disolución acuosa, en forma de aniones o cationes de gran tamaño, y que pueden combinarse con iones inorgánicos de carga opuesta, generalmente también voluminosos, para dar sales poco solubles. Los productos no son quelatos, sino compuestos de asociación iónica. Los iones grandes están muy poco hidratados y los compuestos neutros que forman no entran bien en la estructura del agua y, en consecuencia, son muy poco solubles.

Para la **precipitación de cationes** pueden utilizarse ácidos carboxílicos (benzoico, mandélico, adípico), ácidos arsónicos, nitroderivados de carácter ácido (ácido pícrico, ácido picrolónico, dipicrilamina) o tetrafenilborato.

La **determinación gravimétrica de aniones** se lleva a cabo empleando haluros de arsonio (cloruro de tetrafenil arsonio), bencidina, nitrón, o sales de amonio cuaternario.

En la Tabla 8.3. se muestran, a modo de ejemplos, las principales características de la determinación de Ti(IV) con ácidos arsónicos y de NO_3^- con nitrón.

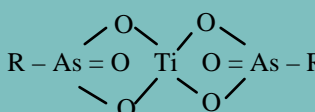
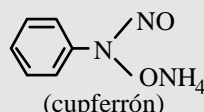
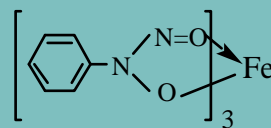
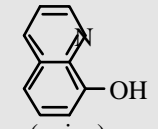
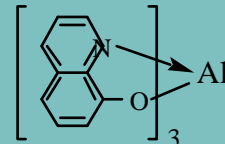
Reactivos formadores de quelatos. La formación de quelatos metálicos implica la incorporación de un ión metálico a una matriz orgánica. Si el complejo resultante no tiene carga, o no posee grupos solubilizantes, tendrá tendencia a ser muy poco soluble en agua. Así, por ejemplo, la 8-hidroxiquinoleína ("oxina") es algo soluble en agua debido a la presencia del grupo -OH y también en cierta medida al nitrógeno, mientras que el resto de la molécula es hidrófoba. Sin embargo, cuando se forma el quelato con Al^{3+} ,



ya no está presente el grupo -OH, y la interacción del N con el agua está eliminada, debido a su unión con el átomo metálico. En consecuencia, el quelato es insoluble.

En la Tabla 8.3. se indican algunos ejemplos de determinaciones gravimétricas de cationes precipitados como quelatos metálicos.

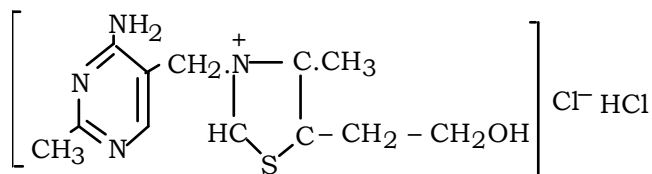
Tabla 8.3.
Algunas determinaciones gravimétricas con precipitantes orgánicos

Especie analizada	Precipitante	Precipitado	Filtración	Tratamiento térmico	Pesada	Factor
Ti(IV), Zr(IV), Th(IV)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R} - \text{As} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$		papel	900 °C	TiO ₂	0.59950
NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} - \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{HC} \quad \text{Ar} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{Ar} \quad \quad \text{Ar} \end{array}$ <p>Ar = C₆H₅</p>	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ HNO ₃	placa	105 °C	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ HNO ₃	0.16517
Fe ³⁺	 <p>(cupferrón)</p>		papel	> 1000°C	Fe ₂ O ₃	0.69944
Al ³⁺	 <p>(oxina)</p>		placa	130 °C	Al(C ₉ H ₆ NO) ₃	0.058729

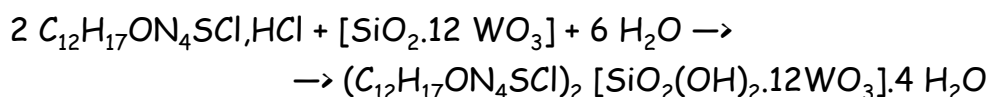
Determinaciones gravimétricas de compuestos orgánicos

Aunque no es muy frecuente, también es posible la determinación gravimétrica de compuestos orgánicos, algunos de cierto interés en análisis farmacéutico. Como muestra se indican los siguientes ejemplos:

Determinación de tiamina. El método se basa en la precipitación de un compuesto con ácido silicovolfrámico:

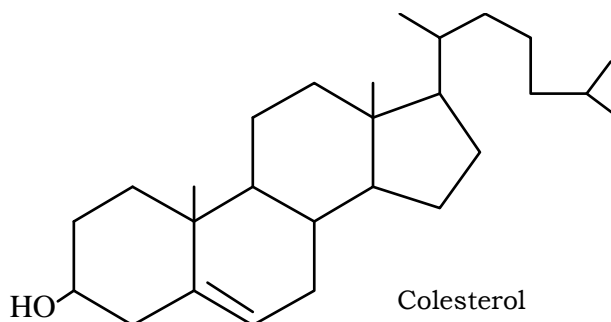


Clorhidrato de tiamina

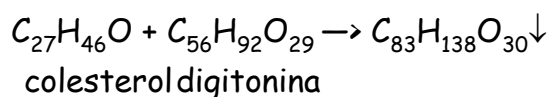


El precipitado, que tiene composición constante, se filtra en placa y se seca a 105°C.

Determinación de colesterol. El método se basa en que todos los 3β-hidroesteroides, de los que el colesterol es un ejemplo, forma un compuesto de asociación con la digitonina:



Colesterol



El compuesto formado es muy poco soluble, estable y de estructura cristalina.

