

## VOLUMETRIAS DE PRECIPITACIÓN

A pesar de que el número de reacciones de precipitación es muy grande, las volumetrías de precipitación son mucho menos numerosas que las ácido-base o las de oxidación-reducción. Ello es debido, entre otras, a las siguientes causas\*:

- Con frecuencia no se conoce exactamente la composición del precipitado (Por ejemplo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;  $x$  es indeterminado). Además, pueden producirse fenómenos de adsorción, oclusión, etc. La coprecipitación es la causa específica de error en esta clase de valoraciones, como lo es el ácido carbónico en las volumetrías ácido-base.
- En muchos casos, la velocidad de la reacción no es lo suficientemente rápida, sobre todo en las proximidades del punto de equivalencia, donde la sobresaturación es menor.
- Falta de indicadores adecuados, si bien, esto representa poco problema en la actualidad, ya que la carencia de indicadores clásicos ha sido suplida por la utilización de métodos instrumentales, los cuales han colaborado a la ampliación del campo de estas valoraciones.

Por todo ello, el estudio realizado aquí se limita exclusivamente a las volumetrías de precipitación que utilizan sales de plata.

## CURVAS DE VALORACION

Las curvas de valoración para las reacciones de precipitación son análogas a las de las valoraciones ácido-base o complejos. Se mostrará la forma de obtener la curva numérica y gráficamente para la valoración de 50 ml de cloruro sódico 0.1 M con nitrato de plata 0.1 M.



---

\* Las características que debe reunir una reacción para su empleo en análisis volumétrico, y que se indicaron anteriormente, son: estequiométrica, constante de equilibrio favorable, rápida y disponer de indicador adecuado.

La reacción puede considerarse virtualmente desplazada hacia la formación del precipitado ( $pK_s=9.7$ ). La valoración puede seguirse mediante la medida del potencial que adopta un electrodo de plata:

$$E = E^0 + 0.06 \log [Ag^+] = 0.80 - 0.06 pAg^+$$

Por ello, en la Tabla 9.1., además de las concentraciones de las diferentes especies presentes, se indica también el potencial correspondiente a cada momento de la valoración.

*Tabla 9.1.*

*Valoración de 50 ml de  $Cl^-$  0.1 M con  $Ag^+$  0.1 M*

$AgNO_3$ ml	$[Cl^-]$ (disuelto)	$pCl^-$	$pAg^+$	$E$ , volts. (E.N.H.)
0.00	$1.0 \times 10^{-1}$	1.00	—	—
10.0	$6.7 \times 10^{-2}$	1.17	8.57	0.29
25.0	$3.3 \times 10^{-2}$	1.48	8.26	0.30
40.0	$1.1 \times 10^{-2}$	1.95	7.79	0.33
45.0	$5.3 \times 10^{-3}$	2.28	7.46	0.35
49.0	$1.0 \times 10^{-3}$	2.99	6.75	0.41
50.0	$1.35 \times 10^{-5}$	4.87	4.87	0.51
51.0	$1.82 \times 10^{-7}$	6.74	3.00	0.62
60.0	$2.0 \times 10^{-8}$	7.70	2.04	0.68
70.0	$1.1 \times 10^{-8}$	7.79	1.78	0.69

- *Antes del punto de equivalencia.* Al comienzo, antes de añadir nitrato de plata, la concentración de  $Cl^-$  es 0.1 M y  $pCl^- = 1.00$ . Al ir añadiendo nitrato de plata, va precipitando cloruro de plata, por lo que la concentración de cloruro disuelto es la suma del cloruro no valorado más el cloruro resultante de la solubilidad del  $AgCl$ :

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{\text{no valorado}} + [Cl^-]_{AgCl}$$

$$[Cl^-] = \frac{\text{m moles de } Cl^- \text{ iniciales} - \text{m moles de } Ag^+ \text{ añadidos}}{\text{volumen total en ml}} + \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

Esta ecuación de segundo grado permite obtener la concentración de cloruro disuelto. Sin embargo, el segundo término del lado derecho puede despreciarse, excepto cuando se está muy próximo al punto de equivalencia\*.

• *En el punto de equivalencia.* No hay exceso de  $Cl^-$  ni de  $Ag^+$  y, en consecuencia,

$$K_s = [Cl^-]^2 \Rightarrow [Cl^-] = \sqrt{K_s} = 1.35 \times 10^{-5} \Rightarrow pCl^- = 4.87$$

• *Después del punto de equivalencia.* Hay exceso de  $Ag^+$ . La concentración total de  $Ag^+$  en disolución será igual al exceso de nitrato de plata añadido más el  $Ag^+$  procedente de la disociación del  $AgCl$ ↓.

$$[Ag^+] = [Ag^+]_{\text{exceso}} + [Ag^+]_{AgCl}$$

$$[Ag^+] = \frac{\text{m moles de exceso de } AgNO_3 \text{ (} Ag^+ \text{ añadida después de punto de equivalencia)}}{\text{volumen total en ml}} + \frac{K_s}{[Ag^+]}$$

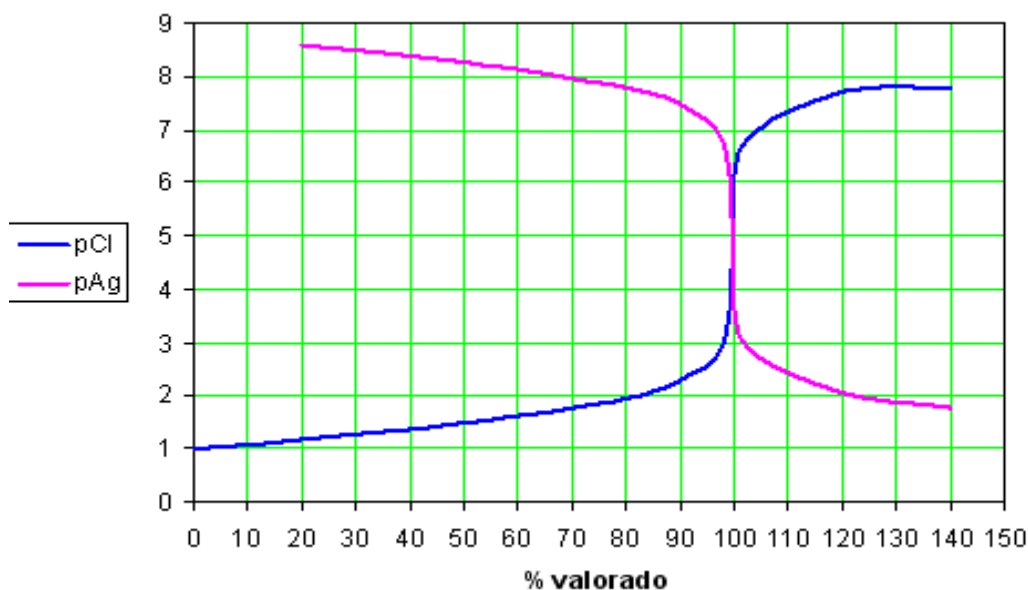
Análogamente a lo que sucedía con la concentración de  $Cl^-$  antes del punto de equivalencia, excepto para puntos muy próximos a él, o para disoluciones muy diluidas, el segundo término del lado derecho de la ecuación puede despreciarse.

Los datos mostrados en la Tabla 9.1. se han representado en la Figura 9.1.\*\*

\* Cuando la concentración inicial de  $Cl^-$  es menor que  $10^{-4}$  M, debe considerarse en todo momento la solubilidad del  $AgCl$  y utilizar la ecuación completa desde el comienzo de la valoración.

\*\*

Cuando la estequiometría de la reacción es 1:1, el punto de equivalencia es el de máxima pendiente en la curva de valoración, lo mismo que en el resto de las volumetrías. Para estequiometrías diferentes, como  $2 Ag^+ + Cr_2O_4^{2-}$  la curva no es simétrica respecto al punto de equivalencia. De todas formas, las curvas de valoración son suficientemente inclinadas para que el punto de máxima pendiente casi siempre pueda considerarse una buena estimación del punto de equivalencia, independientemente de la estequiometría.



*Figura 9.1. Curvas de valoración de 50 ml de NaCl 0.1 M con AgNO<sub>3</sub> 0.1 M.*

La curva de valoración también puede obtenerse directamente a partir del diagrama logarítmico del sistema  $\text{AgCl} \downarrow / \text{Ag}$ . Este diagrama se ha representado en la Figura 9.2. y se ha construido de la manera siguiente:

- Antes de comenzar la precipitación, la concentración de  $\text{Cl}^-$  es  $10^{-1}$  M ( $\log \text{Cl}^- = -1$ )
- La precipitación comienza cuando:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-9.7}}{10^{-1}} = 10^{-8.7} \Rightarrow \text{pAg}^+ = 8.7$$

- Desde el momento en que comienza la precipitación, la disolución está saturada y se cumple que:  $K_s = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] \Rightarrow \log \text{Cl}^- = -9.7 - \log \text{Ag}^+ \Rightarrow \text{pCl}^- = 9.7 - \text{pAg}^+$

Siguiendo el procedimiento que se indica en la misma Figura 9.2. se obtiene la curva de valoración correspondiente\*.

\* Obsérvese que en la Figura 12.2. se ha representado la curva de valoración desde el 50 % valorado. El punto de arranque de la curva está indeterminado, ya que teóricamente es  $\text{pAg}^+ = -\infty$ . Esto no sucede en las reacciones ácido-base, debido a la interacción de las especies ácidas y básicas con el disolvente.

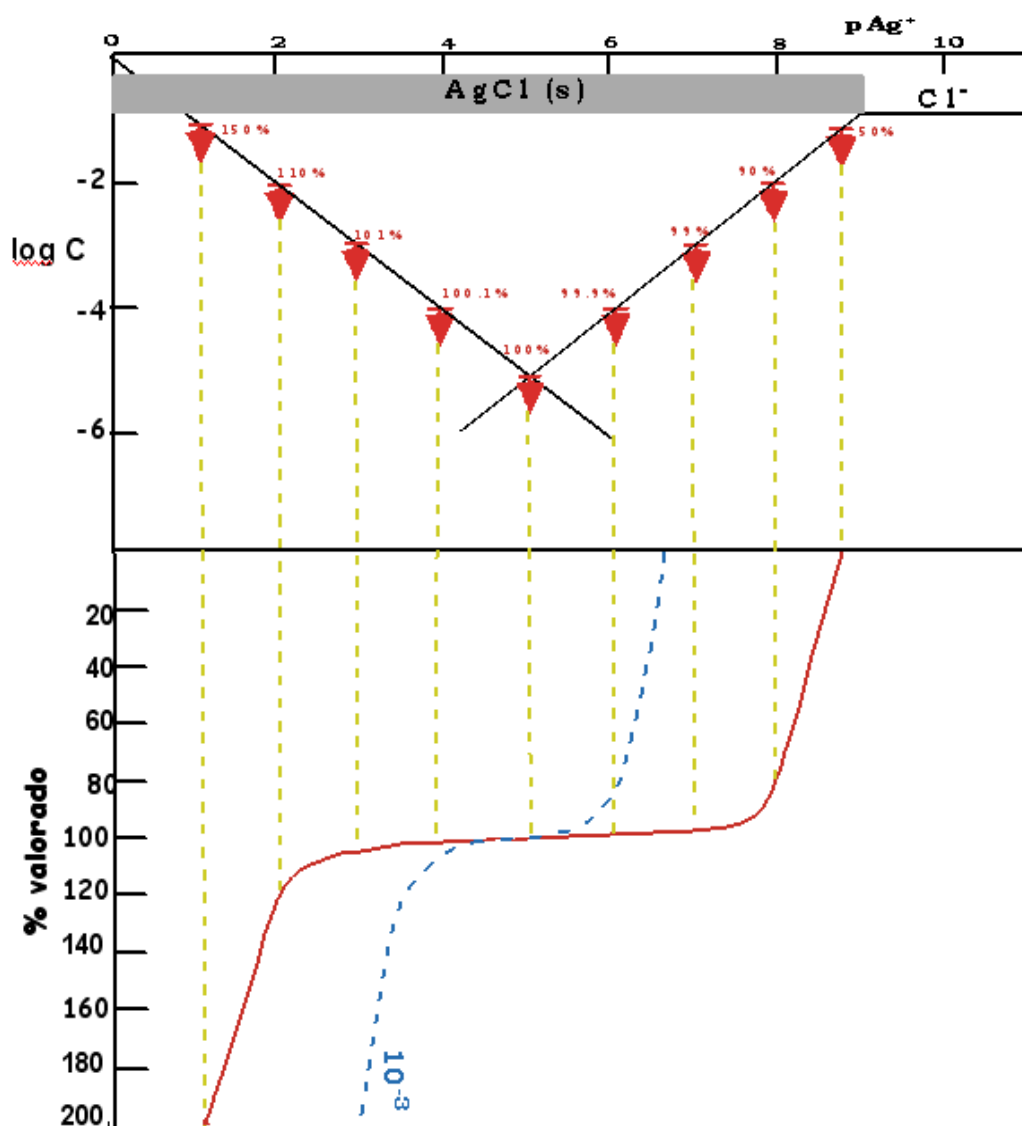


Figura 9.2. Curva de valoración de  $Cl^-$  0.1 M con  $Ag^+$  0.1 M.

### Influencia del valor de $K_s$ y de la concentración

En la Figura 9.3. se muestra la **influencia de  $K_s$**  en la valoración de haluros con  $Ag^+$ , observando claramente que el producto menos soluble,  $AgI$ , tiene la mayor pendiente en el punto de equivalencia. Cuanto mayor sea la constante de equilibrio de la reacción de valoración (menor valor del producto de solubilidad) para cualquier reacción de valoración, tanto más acentuado será el cambio de concentración en las proximidades del punto de equivalencia.

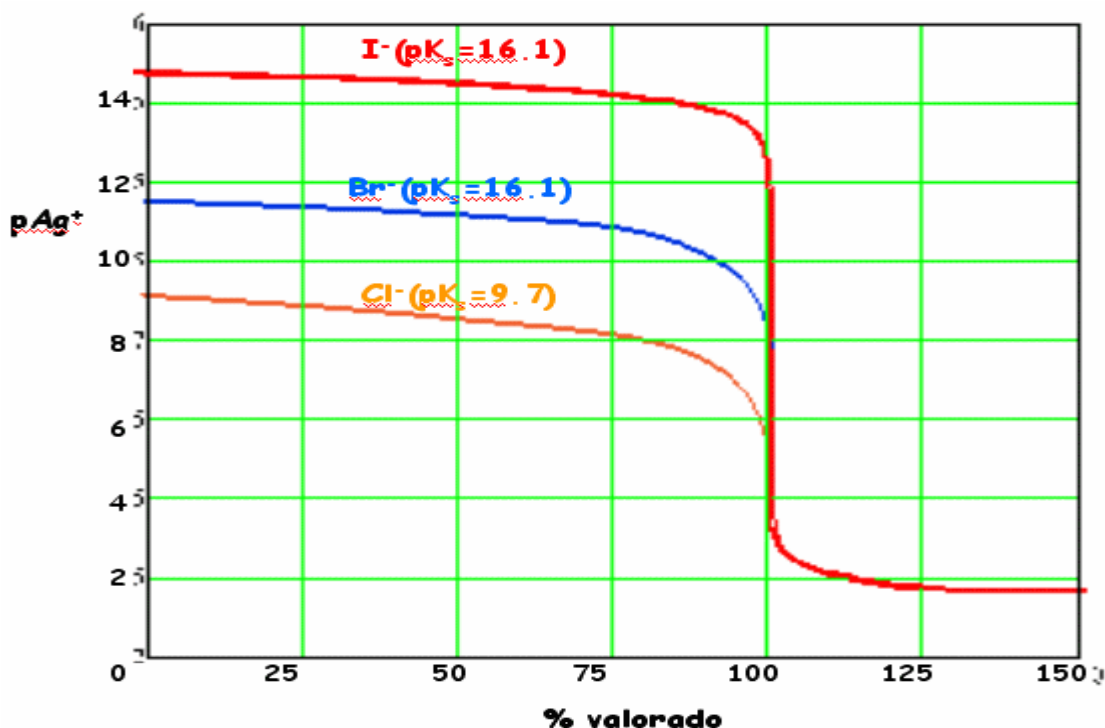
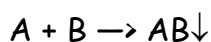


Figura 9.3. Curvas de valoración de halogenuros con  $\text{Ag}^+$ .

Respecto a la influencia de la **concentración**, el efecto es exactamente igual al que se presenta en la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. En la Figura 9.2. se han representado las curvas de valoración de cloruro  $10^{-1}$  y  $10^{-3}$  M. Obsérvese que con esta última concentración se estaría operando ya cerca del límite. Si en lugar de cloruro, fuese yoduro, podría llegarse hasta casi  $10^{-5}$  M, ya que su  $K_s$  es menor.

La influencia del valor de  $K_s$  y de la concentración inicial puede estudiarse matemáticamente de la forma siguiente: Representando por **A** la sustancia que se valora, y por **B** el reactivo valorante, para la reacción:



en el punto de equivalencia,  $[\text{A}] = [\text{B}]$ . El error de valoración, análogamente al considerado en otros tipos de volumetrías, puede expresarse como,

$$\varepsilon_r = \frac{[\text{B}]_{\text{final}} - [\text{A}]_{\text{final}}}{[\text{A}]_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

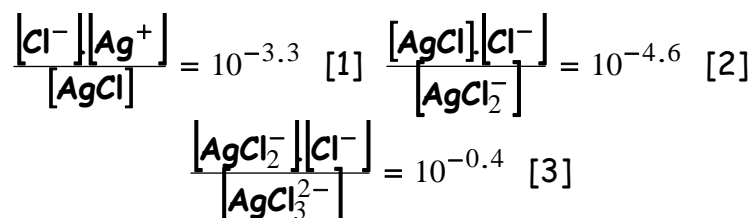
Expresando  $[\text{B}]_{\text{final}}$  en función de  $K_s$ , se tiene:

$$\varepsilon_r = \frac{\frac{K_s}{[A]_{\text{inicial}}} - [A]_{\text{final}}}{[A]_{\text{inicial}}} \cdot 100 = \left[ \frac{K_s}{[A]_{\text{final}} [A]_{\text{inicial}}} - \frac{[A]_{\text{final}}}{[A]_{\text{inicial}}} \right] \cdot 100$$

En esta expresión se observa claramente que el error aumenta al hacerlo  $K_s$  y disminuye al aumentar  $[A]_{\text{inicial}}$ .

### Posible influencia de complejos clorurados

El diagrama  $\log C$ - $pAg^+$  (ó  $pCl^-$ ) es relativamente complicado, debido a la existencia de especies solubles de  $Ag^+$ , tales como  $AgCl$ ,  $AgCl_2^-$  y  $AgCl_3^{2-}$ , cuyos equilibrios de disociación son:



En la Figura 9.4. se ha representado  $\log C$  para las mencionadas especies en función de  $pCl^-$ . Las ecuaciones de las líneas correspondientes se han obtenido de la siguiente manera:

- En la zona del precipitado se cumple que  $[Ag^+] = K_s/[Cl^-]$ , valor que sustituido en [1] da lugar a  $[AgCl]=10^{-6.4} \Rightarrow p(AgCl) = 6.4$  [I]
- Sustituyendo [I] en [2] y operando, se obtiene:  $pAgCl_2^- = 1.8 + pCl^-$  [II]
- Sustituyendo [II] en [3], resulta:  $pAgCl_3^{2-} = 1.4 + 2 pCl^-$  [III]

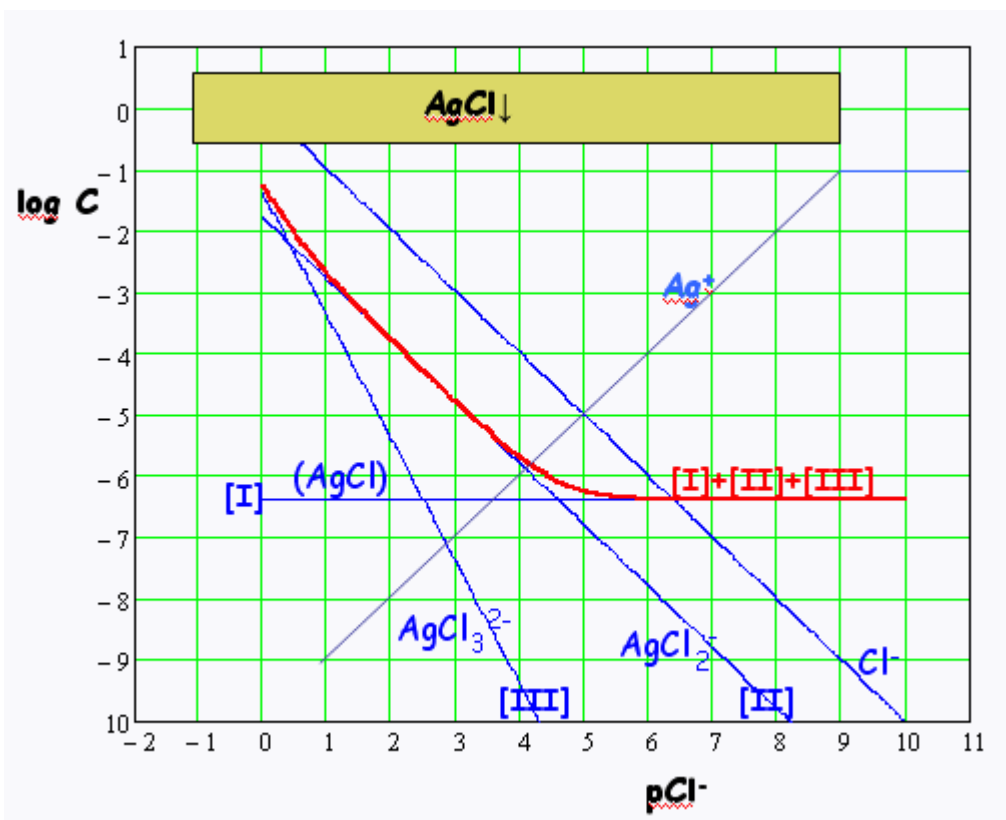


Figura 9.4. Diagrama  $\log C$ - $pCl^-$ . Sistema  $Ag^+-Cl^-$  ( $10^{-1} M$ )

En la Figura 9.4 se ha representado también la suma  $[I] + [II] + [III]$ , observando que la línea correspondiente está bastante lejos de la curva de valoración, por lo que puede prescindirse de los mencionados complejos.

### VALORACION DE MEZCLAS

Cuando se valora una mezcla de varios iones susceptibles de precipitar con un mismo reactivo, si las solubilidades son suficientemente diferentes, podrán valorarse de manera sucesiva. Se va a considerar la valoración de una mezcla de  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $I^-$   $0.1 M$  con  $Ag^+$   $0.1 M$ . Es un caso que se considera de interés porque el ión  $Ag^+$  es un agente precipitante poco selectivo y, a veces tienen lugar precipitaciones simultáneas.

En la Figura 9.5. se han representado las curvas de valoración obtenidas a partir del diagrama logarítmico.



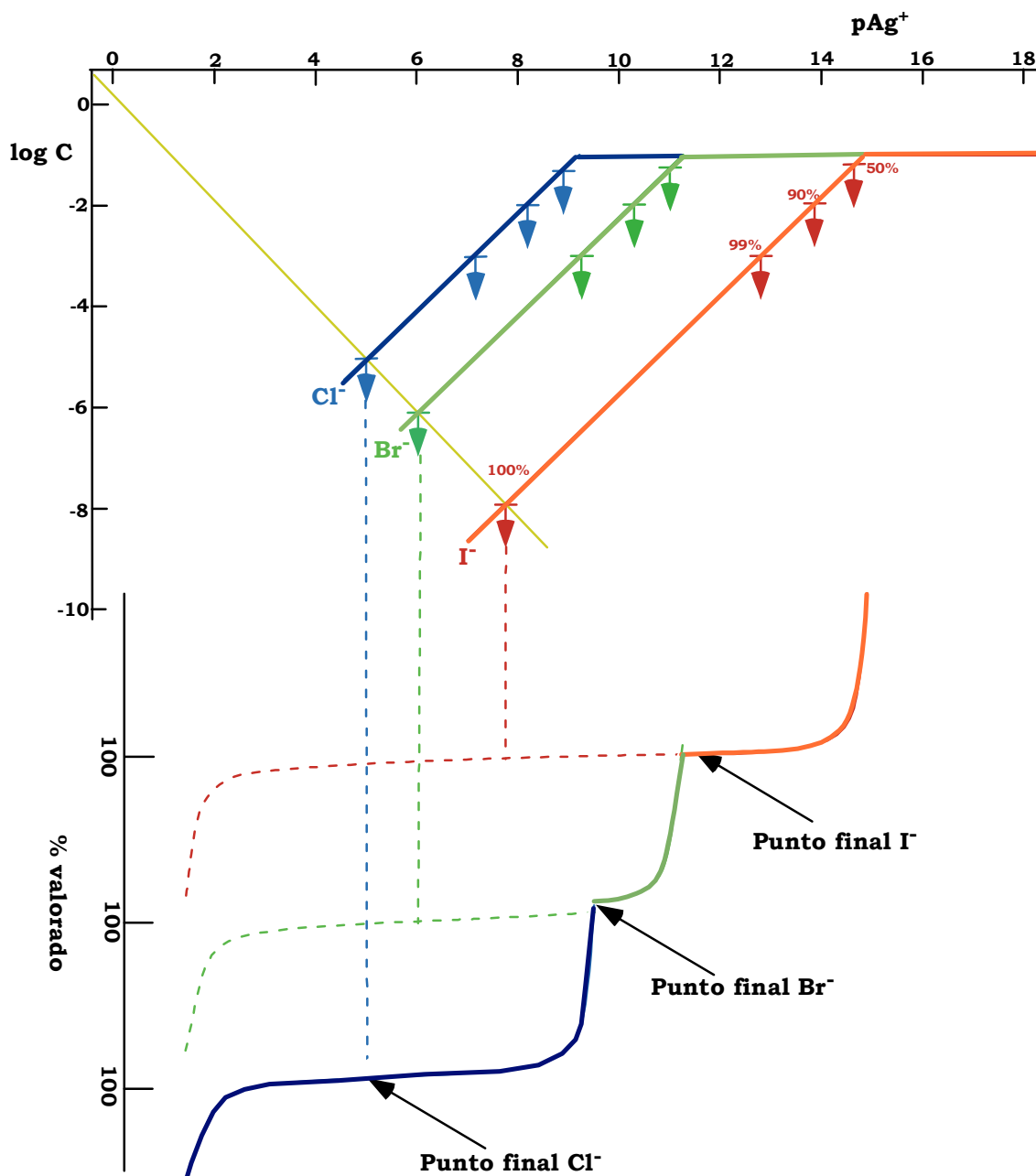


Figura 9.5. Curvas teóricas de valoración de  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $I^-$   $10^{-1}$  M con  $Ag^+$ .

El diagrama se ha construido considerando los siguientes valores para los productos de solubilidad:  $AgCl=10^{-10}$ ;  $AgBr=10^{-12}$ ;  $AgI=10^{-16}$ .

Se observa que a partir de  $pAg^+=11$  tiene lugar la precipitación simultánea de  $AgI$  y  $AgBr$  y a partir de  $pAg^+=9$  los tres halogenuros de plata precipitan simultáneamente. Asimismo, en las curvas de valoración para el yoduro y para el bromuro no se llega al punto de equivalencia. Los errores que se obtienen debido a esto, son los siguientes:

**Valoración de yoduro:**

$$\varepsilon_r = \frac{[Ag^+]_{\text{puesta}} - [I^-]_{\text{puesto}}}{C_i(I^-)}$$

pero,  $[Ag^+]_{\text{total puesta}} = [Ag^+] + AgI\downarrow + \text{complejos} \approx [Ag^+]_{\text{final}}$  (en disolución)

$[I^-]_{\text{total puesto}} = [I^-] + AgI\downarrow + \text{complejos} \approx [I^-]_{\text{final}}$  (en disolución)

$$\varepsilon_r = \frac{[Ag^+]_f - [I^-]_f}{C_i} \cdot 100 = \frac{10^{-11} - 10^{-5}}{10^{-1}} \cdot 100 = -0.01\%$$

**Valoración de bromuro:**

$$\varepsilon_r = \frac{[Ag^+]_f - [I^-]_f}{C_i} \cdot 100 = \frac{10^{-9} - 10^{-3}}{10^{-1}} \cdot 100 = -1\%$$

**Valoración de cloruro:** El cloruro se valora perfectamente con su punto de equivalencia.

En cualquier caso, en las reacciones de precipitación, lo que ocurre en la práctica puede ser distinto a lo previsto teóricamente debido a multitud de fenómenos de tipo físico, algunos de los cuales se han considerado en el capítulo anterior. Por ejemplo, en el primer punto de equivalencia existe  $AgI\downarrow + Br^-$ , pero el precipitado de  $AgI$  puede adsorber otras especies presentes en la disolución. Por otra parte, hay que considerar el aspecto coloidal de los precipitados. Así, el yoduro casi nunca se valora con  $Ag^+$ , debido a su producto de solubilidad tan pequeño, lo que facilita la formación de coloides.

## DISOLUCIONES PATRON

**Nitrato de plata.** El nitrato de plata puede obtenerse en las condiciones de pureza exigida para las sustancias tipo primario, por lo que la disolución acuosa de esta sal se prepara por pesada directa. Previamente es conveniente secar el producto cristalizado a  $110^\circ C$  y mantenerlo después unos 15 minutos a  $220-240^\circ C$  para eliminar el agua ocluida en sus cristales. La sal es muy soluble en agua y la disolución debe conservarse protegiéndola de la luz, en frascos de color topacio.

También puede prepararse una disolución patrón de  $\text{Ag}^+$  por disolución de plata metálica en ácido nítrico, si bien, debe eliminarse el exceso de ácido empleado para su disolución.

**Cloruro sódico.** La disolución patrón de  $\text{Ag}^+$  no es necesario valorarla si se ha preparado con un producto puro. Sin embargo, es conveniente disponer de una disolución patrón de cloruro para comprobar la concentración con el tiempo.

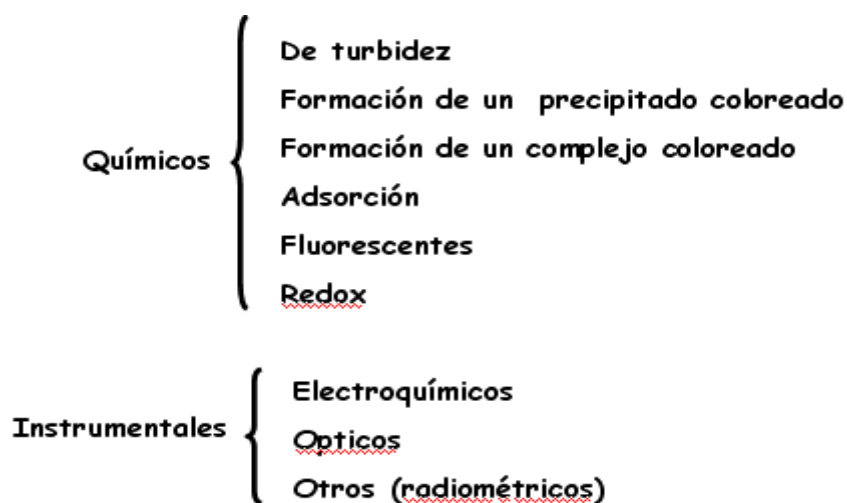
Para preparar una disolución patrón de cloruro se utiliza cloruro sódico, que es posible obtenerlo lo suficientemente puro y reúne las condiciones exigidas a un patrón primario.

**Tiocianato potásico.** Esta sal puede encontrarse en el comercio con una pureza de 99.9 %. La sustancia pura y seca no es apreciablemente higroscópica en una atmósfera con menos de 45 % de humedad, si bien, debe protegerse de la luz y de los vapores ácidos.

También puede prepararse una disolución patrón de tiocianato por vía indirecta a partir de la sal amónica o potásica y valorarlo posteriormente con una disolución patrón de plata.

## INDICADORES DEL PUNTO FINAL Y APLICACIONES

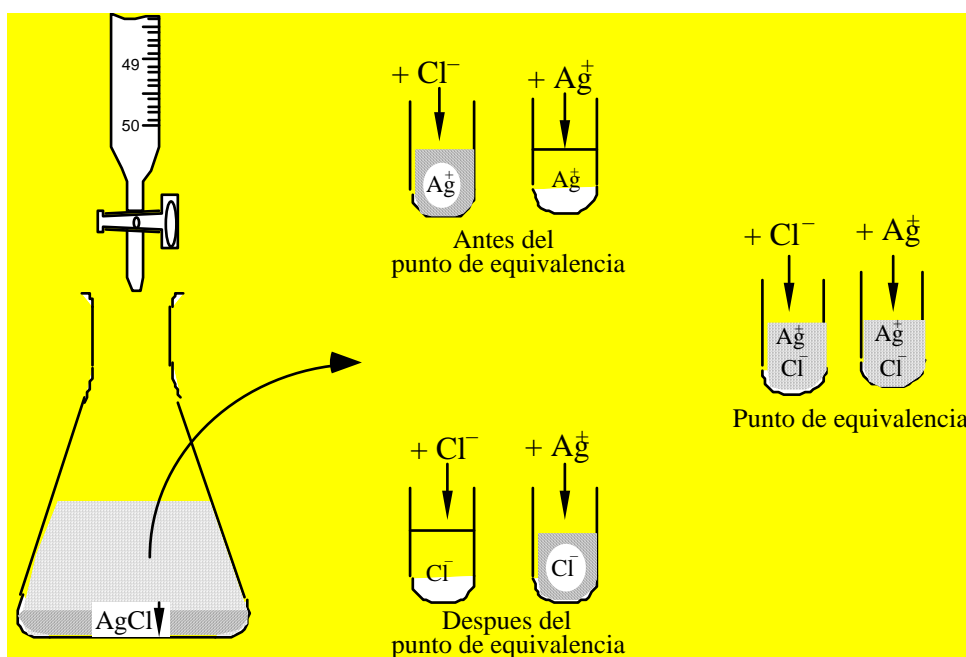
El escaso número de aplicaciones prácticas de las volumetrías de precipitación suelen estudiarse en relación con el método utilizado para la determinación del punto final. En este sentido, los sistemas indicadores utilizados en este tipo de volumetrías pueden clasificarse de la forma siguiente:



## Indicadores de turbidez

Es uno de los métodos más antiguos que se utilizaron para la determinación del punto final en las volumetrías de precipitación. Inicialmente se empleó de forma totalmente empírica. Gay-Lussac lo propuso para la determinación de  $\text{Ag}^+$  con  $\text{Cl}^-$ .

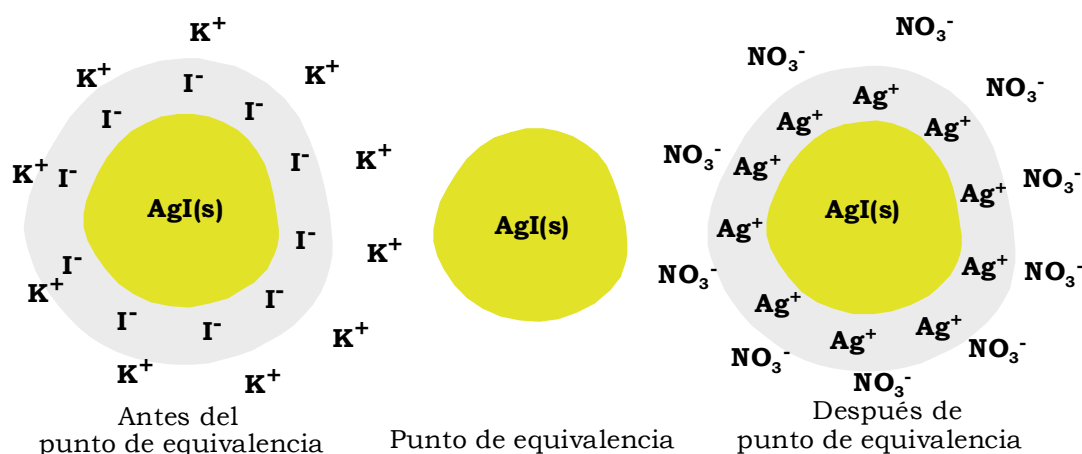
El método consiste en lo siguiente: Se va añadiendo cloruro sobre la disolución de  $\text{Ag}^+$ , agitando fuertemente después de cada adición. Cuando se cree estar cerca del punto de equivalencia, se toman dos porciones del líquido sobrenadante en dos tubos de ensayo iguales y se añaden volúmenes iguales de disoluciones de igual concentración de  $\text{Cl}^-$  y de  $\text{Ag}^+$ , observando la turbidez originada en ambos tubos. Si no se ha llegado al punto de equivalencia, hay exceso de  $\text{Ag}^+$ , por lo que se enturbiará más el tubo al que se ha añadido  $\text{Cl}^-$ . Después del punto de equivalencia se observará mayor turbidez en el tubo al que se añadió  $\text{Ag}^+$ , y en el punto de equivalencia el grado de turbidez en ambos tubos será el mismo.



El método es muy exacto, pero algo lento, al exigir varios tanteos antes de llegar al punto final. De todas formas, aún se usa como método oficial para la determinación de plata en las "Casas de la Moneda" de algunos gobiernos.

Cuando la sal de plata formada es muy poco soluble, como sucede con  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{SCN}^-$ , no se observa turbidez al añadir un exceso cualquiera de los dos iones comunes. En estos casos se utiliza el denominado **"método del**

**punto claro"**, basado en lo siguiente: En la valoración de, por ejemplo, yoduro con  $\text{Ag}^+$ , antes del punto de equivalencia las micelas de halogenuro se mantienen en suspensión, cargadas negativamente; después del punto de equivalencia, la carga de las micelas es positiva, y también permanecen suspendidas. Sin embargo, en el punto de equivalencia, tiene lugar la floculación, al producirse la desaparición de la doble capa eléctrica, y el líquido sobrenadante se aclara.



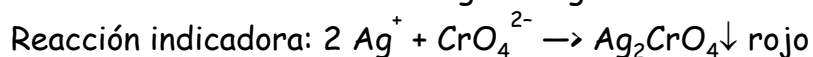
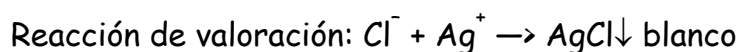
En presencia de alta concentración salina el punto final aparece antes y en presencia de tensoactivos después del punto de equivalencia.

Estos métodos descritos tienen la ventaja de que no requieren una sustancia auxiliar que actúe de indicador, por lo que no existe el error químico propio del indicador.

### Formación de un precipitado coloreado

De la misma manera que un sistema ácido-base se puede utilizar como indicador de una valoración ácido-base, la formación de otro precipitado puede usarse para indicar el final de una valoración de precipitación. Este es el caso del denominado **Método de Mohr** para la valoración directa de cloruro con  $\text{Ag}^+$  en la cual se utiliza ión cromato como indicador.

El punto final se pone de manifiesto por la aparición del precipitado de color rojo de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$



Evidentemente, el cromato de plata debe formarse cuando haya tenido lugar la precipitación cuantitativa del cloruro.

El **cálculo de la concentración de cromato** necesaria es un problema de precipitación fraccionada que se resuelve así:

En el punto de equivalencia,  $[Cl^-] = [Ag^+] = 10^{-4.85} \text{ M}$ , y la concentración de cromato necesaria para que precipite con la concentración de  $Ag^+$  en ese momento, es:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]^2} = \frac{10^{-12}}{(10^{-4.85})^2} = 10^{-2.3} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

es decir, la concentración de cromato debe ser 0.005 M.

**Error de valoración.** Cuando la concentración de cromato es la deducida anteriormente, el error de valoración, evidentemente, es cero. Sin embargo, siempre es preciso añadir una cantidad superior *para que se haga visible* el color rojo del cromato de plata.

El error cometido, en la valoración de  $Cl^-$  0.1 M, al añadir  $CrO_4^{2-}$  0.1 M sería:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{0.1}} = 10^{-5.5} \text{ M}$$

$$[Cl^-] = \frac{K_s(AgCl)}{[Ag^+]} = \frac{10^{-9.7}}{10^{-5.5}} = 10^{-4.2} \text{ M}$$

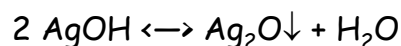
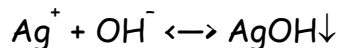
$$\epsilon_r = \frac{[Ag^+]_{\text{final}} - [Cl^-]_{\text{final}}}{[Cl^-]_{\text{inicial}}} \cdot 100 = \frac{10^{-5.5} - 10^{-4.2}}{0.1} \cdot 100 = -0.06\%$$

Si la concentración de cromato es 1 M, entonces el error es -0.19 %. De estos resultados se deduce que no es necesario añadir justamente la concentración teórica, sino que incluso con excesos relativamente grandes los errores no son demasiado elevados.

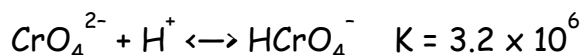
Al disminuir la concentración de cloruro, aumenta el error de valoración. Así, con  $CrO_4^{2-}$  0.1 M, cuando se valora  $Cl^-$  0.01 M, el error es del orden de -0.6 %. En estos casos debe hacerse un ensayo en blanco, simulando el precipitado de cloruro de plata con una suspensión de carbonato cálcico, y el volumen de reactivo necesario para producir el mismo color en el punto final, restarlo de la cantidad total de reactivo usada en la valoración.

**Zona de pH óptimo.** Es esencial que la valoración de Mohr se lleve a cabo en un medio que no sea ni demasiado ácido ni demasiado básico; concretamente, a valores de pH comprendidos entre 6 y 10.

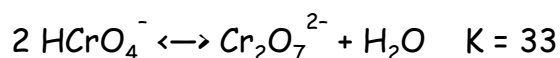
A pH mayor de 10 pueden precipitar óxido o hidróxido de plata:



En medio ácido tiene lugar la protonación del cromato:



y la posterior dimerización para originar dicromato:



con lo cual se produce una disminución en la sensibilidad del indicador.

El ajuste de la acidez puede hacerse con borax o con bicarbonato.

La **determinación de bromuro** se lleva a cabo en las mismas condiciones. Los errores de valoración son incluso más favorables que para el cloruro, según se indica seguidamente:

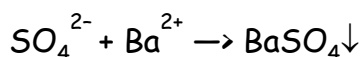
$[\text{CrO}_4^{2-}]$	1 M	0.1 M	$10^{-2.3}$ M
$\varepsilon_r$	+0.0008 %	< 0.013 %	+0.013 %

El **yoduro** y el **tiocianato** no pueden determinarse por este método, ya que originan precipitados coloidales, donde se manifiestan más intensamente los fenómenos de adsorción.

**Importante:** El ion  $\text{Ag}^+$  no puede valorarse directamente con cloruro empleando cromato como indicador, ya que en este caso, el cromato de plata precipita al principio y se re-disuelve lentamente cerca del punto de equivalencia. No obstante, se puede añadir un exceso de cloruro y después valorar por retroceso.

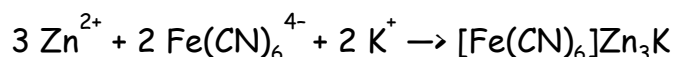
Se han llevado a cabo **otras aplicaciones basadas en el mismo principio:**

- **Determinación de  $\text{SO}_4^{2-}$  con  $\text{Ba}^{2+}$ .**



El punto final se pone de manifiesto con rodizonato, el cual con  $\text{Ba}^{2+}$  origina un precipitado de color rojo.

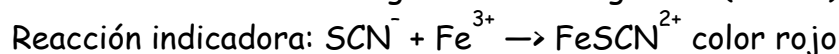
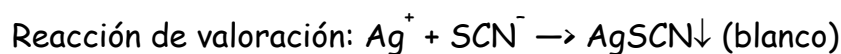
• **Determinación de  $\text{Zn}^{2+}$  con ferrocianuro.**



El punto final se detecta en presencia de uranilo, por formación de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{UO}_2)_2$  de color pardo.

### Formación de un compuesto coloreado

Dentro de este apartado se incluye el **Método de Volhard** para la determinación de  $\text{Ag}^+$  con tiocianato, usando  $\text{Fe}^{3+}$  como indicador.



**Cálculo de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ .** En el punto de equivalencia se cumple que:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{K_s} = 10^{-6} \text{ M}$$

Por otra parte,

$$\beta_1(\text{FeSCN}^{2-}) = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{\beta_1[\text{SCN}^-]}$$

La concentración mínima de  $\text{FeSCN}^{2+}$  para percibir el color rojo es del orden de  $10^{-5.5} \text{ M}$ , por lo que la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  necesaria es:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{10^{-5.5}}{10^{2.2} \cdot 10^{-6}} = 0.02 \text{ M}$$

**Error de valoración.** El error de valoración obtenido de la expresión:



$$\varepsilon_r = \frac{[\text{SCN}^-]_{\text{final}} - [\text{Ag}^+]_{\text{final}}}{C_i} \cdot 100$$

para diferentes concentraciones de  $\text{Ag}^+$  y de  $\text{Fe}^{3+}$  es:

		$\text{Fe}^{3+}$		
		0.02 M	0.1 M	1 M
$\text{Ag}^+$	0.1 M	0	-0.005	-0.05
	0.01 M	0	-0.05	-0.5

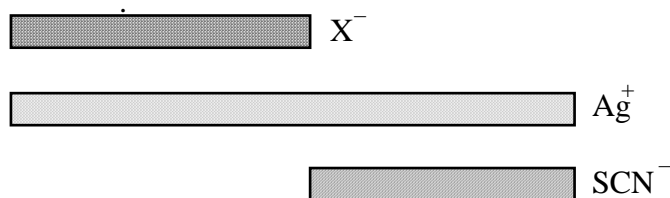
De estos datos se deduce que, al menos desde el punto de vista del error, la valoración es muy buena, pues admite concentraciones variables de  $\text{Fe}^{3+}$ . En la práctica, se utilizan unos 2 ml de disolución saturada de alumbre férrico por cada 100 ml de disolución a valorar.

**Márgenes de aplicabilidad y pH óptimo.** De todas las especies que participan en la valoración, el  $\text{SCN}^-$  es independiente del pH, mientras que el ión  $\text{Ag}^+$  no tiene existencia como tal en medio alcalino. Por su parte, el  $\text{Fe}^{3+}$  condiciona un medio muy ácido, para evitar la precipitación del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y la formación de hidroxocomplejos,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  y  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ , cuyo color pardo puede dificultar la observación del color rojo originado en el punto final. En la práctica, la valoración se lleva a cabo en medio ácido sulfúrico o nítrico diluido.

El tiocianato de plata formado adsorbe iones  $\text{Ag}^+$ , con lo que se obtienen errores por defecto debido a esta causa si no se tiene la precaución de llevar a cabo la valoración con fuerte agitación, sobre todo en las proximidades del punto final.

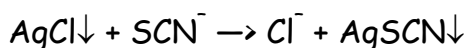
En cuanto a las **interferencias** más importantes cabe señalar al catión  $\text{Hg}^{2+}$ , por formar un complejo incoloro con tiocianato, más estable que el  $\text{FeSCN}^{2+}$ . Por su parte, podrían interferir todos los aniones que precipitan con  $\text{Ag}^+$  en medio  $\text{HNO}_3$ , si bien, hay que señalar que el número de aniones interferentes es menor que en el método de Mohr, ya que en éste se opera en medio neutro, siendo mucho mayor el número de aniones que precipitan con  $\text{Ag}^+$  en dicho medio.

**Otras aplicaciones del método de Volhard.** Aunque el método de Volhard está concebido para la valoración directa de  $\text{Ag}^+$ , es posible la determinación indirecta de halogenuros, añadiendo exceso de  $\text{Ag}^+$  y valorando por retroceso con tiocianato.



Las valoraciones de halogenuros por este procedimiento tienen las siguientes características:

**Cloruro.** Cuando se valora el exceso de  $\text{Ag}^+$  con tiocianato en presencia de  $\text{AgCl}\downarrow$  se produce, al menos parcialmente, la reacción:

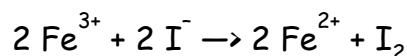


ya que el cloruro de plata es más soluble que el tiocianato de plata. Para evitar este problema puede utilizarse algunas de las soluciones siguientes:

- Después de añadir el exceso de  $\text{Ag}^+$ , filtrar y lavar escrupulosamente el precipitado de  $\text{AgCl}\downarrow$  hasta que esté exento de iones  $\text{Ag}^+$ . Después de separar el  $\text{AgCl}\downarrow$ , la valoración es idéntica a la descrita anteriormente para la determinación directa de  $\text{Ag}^+$ .
- Antes de valorar por retroceso, hervir la disolución para coagular el  $\text{AgCl}\downarrow$  con lo cual se disminuye la superficie efectiva del precipitado y la reacción con tiocianato transcurre más lentamente. Después de enfriar, se valora con tiocianato.
- Bloquear el precipitado de  $\text{AgCl}$  por revestimiento con una sustancia inmiscible con el agua, como nitrobenceno.

**Bromuro.** No hay dificultades para llevar a cabo el proceso como se indicó al comienzo de este apartado. (El  $\text{AgBr}$  es menos soluble que el  $\text{AgSCN}$ ).

**Yoduro.** Hay que tomar la precaución de añadir en primer lugar el exceso de  $\text{Ag}^+$  y después el  $\text{Fe}^{3+}$  (indicador), ya que si se pone el  $\text{Fe}^{3+}$  en primer lugar, se produce la reacción:

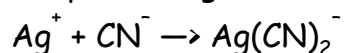


En estas valoraciones hay que agitar fuertemente después de cada adición de reactivo, para liberar los iones adsorbidos por el halogenuro de plata. Solo cuando persiste el color rojo después de fuerte agitación puede darse por terminada la valoración.

La determinación de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ , etc puede llevarse a cabo reduciendo esas especies hasta el halogenuro correspondiente con sulfito o nitrito.

### **Determinación de cianuro y cloruro en la misma muestra.**

Combinando los métodos de Liebig y Volhard es posible la determinación de cianuro y cloruro en la misma muestra valorando con disolución patrón de  $\text{Ag}^+$ . Al añadir  $\text{Ag}^+$  se forma en primer lugar

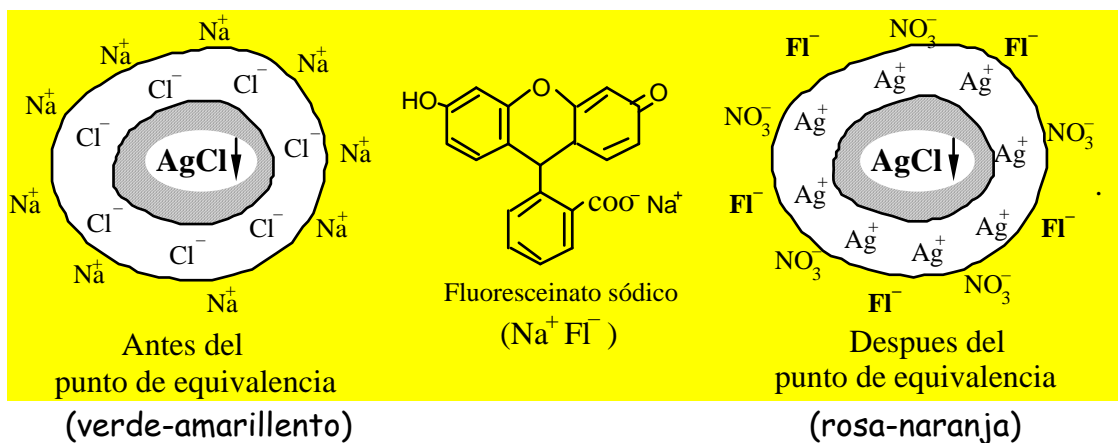


y cuando termina esta reacción (Liebig), que se detecta por la aparición de turbidez, se añade un exceso de  $\text{Ag}^+$  suficiente para que se forme  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \downarrow$  y  $\text{AgCl} \downarrow$ . Se separan los precipitados por filtración, se lavan bien y se determina el exceso de  $\text{Ag}^+$  en el filtrado y aguas de lavado, valorando por retroceso con tiocianato con  $\text{Fe}^{3+}$  como indicador (método de Volhard). El método puede aplicarse también a mezclas de cianuro con cualquier otro halogenuro.

## **Indicadores de adsorción**

Estos sistemas indicadores están basados en las propiedades de los coloides. Fueron introducidos por **Fajans** en 1923 y son especies orgánicas que tienen la capacidad de ser adsorbidas por precipitados coloidales más fuertemente en uno de los lados del punto de equivalencia que en el otro, experimentando en el proceso cambios de color. Veamos su funcionamiento con un ejemplo: valoración de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$  en presencia de fluoresceína.

Antes del punto de equivalencia, como consecuencia del exceso de iones  $\text{Cl}^-$ , las micelas coloidales del  $\text{AgCl}$  tienen carga negativa, con lo que la fluoresceína (en realidad el anión fluoresceinato) no se adsorbe al precipitado, al ser repelido por las micelas negativas, observándose el color verde-amarillento correspondiente a la fluoresceína no adsorbida.

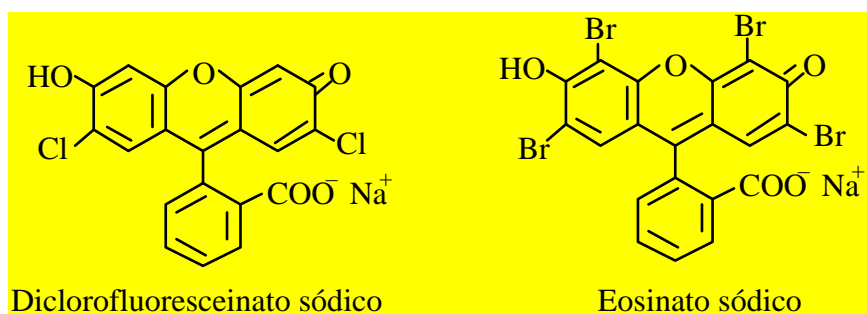


Después del punto de equivalencia, las micelas son positivas, rodeadas de una capa contraiónica negativa. Estos aniones pueden ser  $\text{NO}_3^-$ , o bien el anión fluoresceinato, que se adsorbe así sobre la superficie del precipitado, adquiriendo un color rosa-naranja.

Hay que señalar que estos indicadores producen cambios de color en la superficie del precipitado, y no en la disolución.

**Tipos de indicadores de adsorción.** Existen dos tipos generales de indicadores de adsorción: aniónicos y catiónicos.

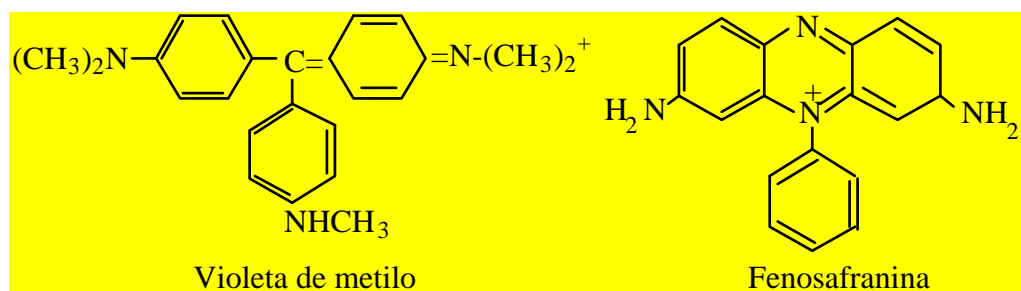
**a) Indicadores aniónicos.** Se utilizan para la valoración de halogenuros con  $\text{Ag}^+$  y los más utilizados son la fluoresceína y algunos de sus derivados.



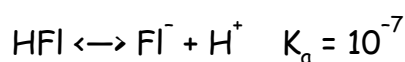
Estos indicadores no sirven para la valoración inversa porque el desplazamiento de los iones  $\text{FI}^-$  por los iones halogenuro solo se

produce en fase coloidal y en la práctica, la coagulación del coloide suele ser muy rápida.

**b) Indicadores catiónicos.** Sirven para la valoración de  $\text{Ag}^+$  con halogenuros. Como ejemplos pueden citarse el violeta de metilo y la fenosafranina




**Condiciones de utilización.** En el momento de seleccionar un indicador de adsorción, además de tener en cuenta si se trata de valoración de un halogenuro con plata, o inversa, es necesario considerar el pH del medio, así como la posible formación de especies insolubles entre el ión  $\text{Ag}^+$  y el propio indicador. Por lo que respecta al pH, esta variable debe fijarse teniendo en cuenta la constante de disociación del indicador y las características ácido-base del ión  $\text{Ag}^+$ . Así, por ejemplo, un indicador aniónico, como la fluoresceína, se disocia según:



por lo que la especie activa,  $\text{FI}^-$ , dependerá del pH del medio. Concretamente no se puede utilizar a valores de pH inferiores a 7. Por otra parte, tampoco puede usarse en medio alcalino, pues precipitaría el hidróxido de plata. Así, el margen de pH en que se puede usar es el comprendido entre 7 y 8.

En lo referente a la **solubilidad**, es evidente que no se podrán usar aquellos indicadores que formen con el ión  $\text{Ag}^+$  un compuesto más insoluble que el halogenuro valorado. En el cuadro siguiente se indican de forma esquemática las posibilidades de utilización de tres indicadores de adsorción teniendo en cuenta esta variable.

		Utilizable para	No utilizable para
Insolubilidad con Ag <sup>+</sup> 	<b>Fluoresceína</b>	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> I <sup>-</sup> SCN <sup>-</sup>	
	Cloruro		
	<b>Eosina</b>	Br <sup>-</sup> I <sup>-</sup> SCN <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	Bromuro Tiocianato		
	<b>Eritrosina</b>		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> SCN <sup>-</sup>
	Yoduro		

Los **indicadores de oxi-adsorción** actúan poniendo en juego simultáneamente un proceso redox y uno de adsorción. Suelen estar constituidos por una base de tipo bencidina o difenilamina y un oxidante como Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ó VO<sub>3</sub><sup>-</sup>. El modo de actuación es similar a los considerados anteriormente, con la diferencia de que en lugar de intervenir un proceso ácido-base, lo hace uno redox. La base es oxidada antes o durante la valoración y los derivados originados son los que actúan como indicadores de adsorción.

### Indicadores fluorescentes

Este tipo de indicadores puede considerarse como una variante de los indicadores de adsorción, ya que se basan en la formación de compuestos de adsorción con el precipitado en fase coloidal, lo cual da lugar a cambios en la fluorescencia. De hecho, algunos de los indicadores típicos, como la fluoresceína o la eosina pueden actuar también como indicadores de adsorción fluorescentes en volumetrías de precipitación realizadas bajo luz ultravioleta.

### Indicadores redox

Es posible la utilización de indicadores redox para detectar el punto final en volumetrías de precipitación haciendo uso de los cambios que se producen en el potencial redox del sistema Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>0</sup> en las proximidades del punto de equivalencia.

El potencial redox del sistema Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>0</sup> en medio neutro o ácido es independiente del pH y viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E = 0.80 + 0.06 \log [Ag^+]$$

En el punto de equivalencia y en presencia de cloruro,

$$E = 0.80 + 0.06 \log \sqrt{K_s} = 0.520V$$

Este potencial de 0.520 V. es suficiente para oxidar la forma reducida (incolora) del indicador redox *azul de variamina* a su forma oxidada (azul).

### Indicadores instrumentales

Análogamente a lo indicado para volumetrías ácido-base o de formación de complejos, el punto final de las volumetrías de precipitación puede ponerse de manifiesto utilizando un electrodo sensible a las variaciones de concentración del catión durante la valoración. Como ya se ha indicado, el punto final puede detectarse **potenciométricamente** mediante un electrodo de plata metálica.

Asimismo, pueden utilizarse medidas de la conductividad de las disoluciones con la misma finalidad, si bien, la teoría y el fundamento de estos métodos se tratará en la parte correspondiente a Análisis Instrumental.

Un resumen de las aplicaciones de las volumetrías de precipitación comentadas anteriormente se muestra en la Tabla 9.2.

*Tabla 9.2.*  
*Algunas aplicaciones de las volumetrías de precipitación*

	Especie analizada	Reactivo valorante	Indicador	Observaciones
DIRECTAS	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Método de Mohr
	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub>	Adsorción	Método de Fajans
	Ag <sup>+</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Método de Volhard
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Rodizonato	
INDIRECTAS	Zn <sup>2+</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub> + SCN <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Medio HNO <sub>3</sub>
	Cl <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub> + SCN <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Medio HNO <sub>3</sub> filtrar AgCl