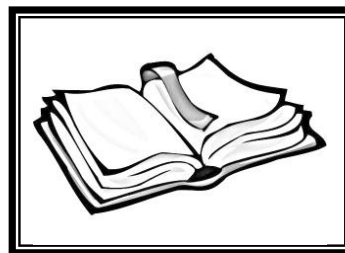


VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN



1-Objetivos

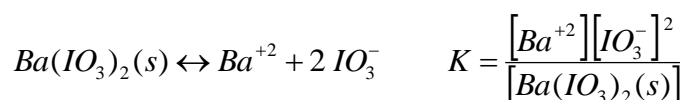
- ✓ *Comprender los fundamentos de las volumetrías, las funciones de las sustancias valorantes, indicadores.*
- ✓ *Comprender las diferencias entre las distintas técnicas de volumetría por precipitación, así como algunos de sus usos en las ciencias agrarias y forestales.*
- ✓ *Calcular los contenidos de los haluros determinados por esta técnica, a partir de los datos obtenidos en el laboratorio y analizar los errores frecuentes en la misma.*

2-Previo al desarrollo de los fundamentos de la Volumetría de Precipitación, se repasarán conceptos de Equilibrio de Solubilidad

La experiencia nos muestra que ciertas sustancias, puestas en solución acuosa, no se disuelven completamente y se obtiene entonces una solución acuosa saturada en presencia de un sólido. Recordemos que el agua es un solvente disociante, los compuestos iónicos existen en estado de iones disueltos en la solución.

La **solubilidad** de una sustancia es la máxima cantidad de la misma que puede disolverse en un determinado volumen (o masa) de disolvente o disolución a una temperatura determinada, y corresponde a la concentración de la disolución **saturada**.

Por ejemplo cuando se equilibra en agua un exceso de yodato de bario, el proceso de disociación se puede escribir adecuadamente por la ecuación:



El denominador representa la concentración molar de $Ba(IO_3)_2$ en el sólido, pero la concentración de un compuesto en estado sólido es constante. En otras palabras, el número de moles de $Ba(IO_3)_2$ dividido por el volumen de $Ba(IO_3)_2$ es constante independientemente de cuanto sólido haya presente. Por lo tanto, la expresión anterior puede escribirse de la siguiente manera:

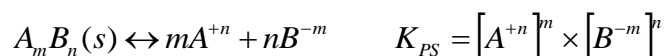
$$[Ba^{+2}] \times [IO_3^-]^2 = K \times [Ba(IO_3)_2(s)] = K_{ps}$$

La nueva constante se llama **constante de producto de solubilidad**. Esta generalización se aplica a todos los equilibrios de solubilidad, pero es importante notar que la expresión del producto de solubilidad sólo se aplica, con suficiente exactitud, a



soluciones saturadas de sales poco solubles y cuando la concentración de otros electrolitos es pequeña.

En forma genérica podemos escribir el equilibrio de solubilidad como sigue:



La importancia del producto de solubilidad, se debe a que tiene una amplia aplicación en la interpretación de la formación de precipitados, que es una de las operaciones principales del análisis cuantitativo tanto en las volumetrías por formación de precipitados como en las gravimetrías por precipitación. Además, nos permite calcular la solubilidad de una sustancia poco soluble que se ioniza en agua, analizar cómo varía la solubilidad por la presencia de un ión común y, cuando hay presentes más de un catión o anión que precipitan con el mismo reactivo, nos permite predecir cuál de ellos precipitará primero.

La constante del producto de solubilidad se puede utilizar para predecir si se formará o no un precipitado a partir de la concentración de los iones que lo constituyen. Se define el producto iónico (P.I.) a partir de dichas concentraciones como:

$$P.I. = [A^{+n}]^m [B^{-m}]^n$$

y si

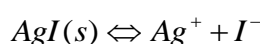
P.I. > K_{ps} la sustancia precipita

P.I. < K_{ps} el sólido se disuelve

P.I. = K_{ps} equilibrio saturación

Ejemplos:

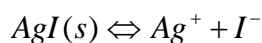
El yoduro de plata es una sal poco soluble y, en agua, el equilibrio es:



La constante que representa dicho equilibrio es:

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [I^-] = 1 \times 10^{-16}$$

Si queremos saber cuál es la concentración de Ag^+ en una solución saturada de AgI, planteamos el equilibrio químico correspondiente:



Observando la ecuación vemos que la concentración de iones plata

en la solución es igual a la concentración de iones yoduro, ya que por cada mol de yoduro de plata que se disuelve en la solución aparece en el sistema un mol de iones plata y un mol de iones yoduro. Esto es:

$[Ag^+] = [I^-]$ y llamamos a esta concentración con la letra s, entonces:

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [I^-] = s \times s = s^2 = 1 \times 10^{-16}$$



$$s = \sqrt{K_{PS}} = \sqrt{1 \times 10^{-16}} = 1 \times 10^{-8} M$$

Por lo tanto, $[Ag^+] = 1 \times 10^{-8} M$ y $[I^-] = 1 \times 10^{-8} M$

Si ahora quisiéramos conocer la concentración de iones plata en una solución saturada de cromato de plata (Ag_2CrO_4), el equilibrio químico que representa la disolución del cromato de plata es:



Observando la ecuación vemos que la concentración de iones plata en la solución es el doble de la concentración de iones cromato, ya que por cada mol de cromato de plata que se disuelve en la solución aparecen en el sistema dos moles de iones plata y un mol de iones cromato. Esto es:

$[Ag^+] = 2 [CrO_4^{2-}]$ y si asignamos la letra s a la concentración de cromato, $[CrO_4^{2-}] = s$, entonces $[Ag^+] = 2s$.

Reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K_{PS} = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}} = 8,88 \times 10^{-5} mol/L$$

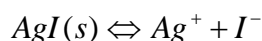
$[CrO_4^{2-}] = 8,88 \times 10^{-5} M$ y $[Ag^+] = 2 \times 8,88 \times 10^{-5} M = 17,76 \times 10^{-5} M = 1,776 \times 10^{-4} M$

Efecto del ión común

La influencia de un exceso de uno de los iones que forman el precipitado sobre la solubilidad de ese compuesto se llama **efecto del ion común**. La aplicación del principio de Le Châtelier a la ecuación química que representa el estado de equilibrio entre el soluto disuelto y no disuelto revela que el exceso del ión común reprime la solubilidad de la sustancia.

Ejemplo:

¿Cuál será la concentración de Ag^+ en una solución que contiene NaI $0,0300M$ saturado con AgI ?



La concentración final de I^- proviene tanto del NaI totalmente disociado como de la disociación del AgI :

$$[I^-] = s + 0,0300M \text{ y } [Ag^+] = s$$

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [I^-] = s (s + 0,0300M)$$

Ya vimos en el ejemplo anterior que la concentración de yoduro que proviene de la disolución del AgI es $1 \times 10^{-8} M$. Esta concentración es despreciable frente a la



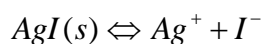
concentración de yoduro que proviene de la disociación de yoduro de sodio agregado (**0,0300 M**). Podemos entonces aproximar: $[I^-] \sim 0,0300M$.

Por otra parte, podemos anticipar en base al principio de Le Châtelier que, con el agregado de NaI, la concentración de Ag^+ será menor que en el ejemplo anterior, pues la reacción se desplazará hacia la izquierda para compensar el aumento de la concentración de yoduro. Esto es lo que se conoce como **efecto del ión común**.

Volviendo al cálculo de la concentración de Ag^+ :

$$K_{ps} = s \times (0,0300) \quad \text{y} \quad [Ag^+] = s = \frac{K_{ps}}{0,0300} = 3,03 \times 10^{-15} M$$

Podemos también preguntarnos: ¿Cuál será la máxima concentración de I^- en equilibrio en la solución para que la concentración de Ag^+ se mantenga en $1 \times 10^{-12} M$?

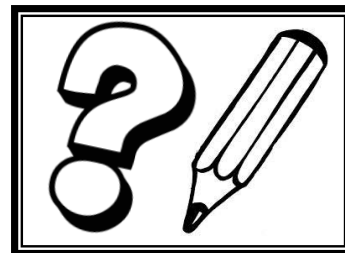


$$[Ag^+] = 1 \times 10^{-12} M \quad \text{y} \quad la \quad [I^-] = s$$

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [I^-] = (1 \times 10^{-12}) \times s$$

$$[I^-] = s = \frac{K_{ps}}{1 \times 10^{-12}} = 1 \times 10^{-4} M$$

Problemas



- 1.- Considerando una solución saturada de AgI ($K_{ps} = 1 \times 10^{-16}$), ¿cuál es la concentración de iones plata en esta solución? Y ¿qué concentración de ión yoduro debe establecerse (añadiendo KI) para reducir la concentración de ión plata a 1×10^{-12} M?
Rta.: $[Ag^+] = 1 \times 10^{-8}$ M y $[I^-] = 1 \times 10^{-4}$ M
- 2.- Una muestra de Ag_2CrO_4 sólido ($K_{ps} = 2 \times 10^{-12}$) está en equilibrio con $AgNO_3$ 1×10^{-3} M
¿Cuál es la concentración de equilibrio del ión cromato en la solución? Rta.: 2×10^{-6} M
- 3.- Cuando el AgBr sólido ($K_{ps} = 5 \times 10^{-13}$) está en equilibrio con KBr 0,0200 M, ¿cuál será la concentración de ión plata en solución? Rta.: $2,5 \times 10^{-11}$ M
- 4.- ¿Cuántos mg de bario estarán presentes en 500 mL de una solución obtenida por equilibrio de $BaSO_4$ sólido ($K_{ps} = 1 \times 10^{-10}$) con H_2SO_4 0,1 M? Rta.: $6,87 \times 10^{-5}$ mg
- 5.- Se mezclan 100 mL de $MgCl_2$ 0,1M con 900 mL de NH_4OH 0,1 M ¿Precipitará el magnesio como $Mg(OH)_2$? ($K_b: 1,8 \times 10^{-5}$, $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-11}$) Rta: Sí, precipita el $Mg(OH)_2$

3- Introducción a la volumetría de precipitación

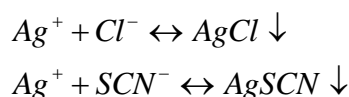
Las volumetrías de precipitación son aquéllas en las que la reacción entre el analito y el agente valorante da lugar a la formación de un **precipitado**. Esta volumetría es un método excelente para el análisis de haluros (Ej: Cl⁻, Br⁻) y de pseudohaluros (Ej: SCN⁻). Para que una reacción química sea útil para emplearla en una volumetría de precipitación, en la cual, como se dijo se debe formar un precipitado insoluble, ha de satisfacer tres requisitos:

1. La velocidad de la reacción entre el analito y el valorante debe ser rápida.
2. La reacción ha de ser cuantitativa y ha de tener una estequiometría definida.
3. Se debe disponer de un método simple y cómodo para identificar el punto final de la valoración.

Son pocos los agentes precipitantes que pueden utilizarse bajo estos requisitos, el agente valorante más empleado es el **AgNO₃**. En este caso, los métodos se conocen también como **argentovolumetrías** o valoraciones por precipitación con plata.

Si bien el nitrato de plata es un muy buen agente precipitante, no es patrón primario, ya que a pesar de su alta pureza, reacciona con la luz del sol produciendo óxido de plata, es decir, la droga sólida es inestable. Para conocer su concentración debe valorarse contra un patrón primario como el cloruro de sodio.

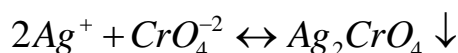
Si el analito que queremos cuantificar es un haluro, por ejemplo el ión cloruro, o un pseudohaluro como el ión tiocianato, y el agente valorante es una solución de nitrato de plata de concentración conocida, las correspondientes reacciones de valoración serán:



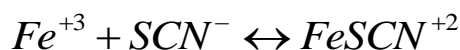
El punto final de la valoración deberá estar señalado por un indicador adecuado. Los indicadores que se emplean son agentes químicos que hacen perceptible el punto final, participando en un equilibrio químico competitivo con el analito o con el agente valorante en las proximidades del punto final.

Los indicadores utilizados en volumetrías por precipitación con plata pueden ser:

- Ión CrO₄⁻² (**Método de Mohr**): el anión cromato precipitante compite con el haluro por la plata para formar un precipitado color rojo ladrillo de cromato de plata, Ag₂CrO₄.



- Ión Fe⁺³ (**Método de Charpentier-Volhard**): este ión es un complejante que compite con el valorante, KSCN (tiocianato de potasio), formando un complejo color rojo, FeSCN⁺²:





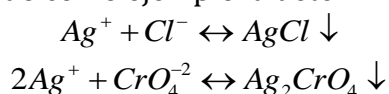
4- Método de Mohr: volumetría directa para la determinación de haluros

En el método de Mohr para la determinación de los iones cloruro, bromuro y yoduro, se precipitan estos iones en forma de haluros de plata, por valoración directa con una solución de nitrato de plata de concentración conocida.

El indicador usado para detectar el punto final es el K_2CrO_4 (cromato de potasio), que reacciona con la primera gota en exceso del $AgNO_3$ dando un precipitado rojo ladrillo de Ag_2CrO_4 .

El fundamento de estas reacciones está basado en las diferentes solubilidades de los precipitados que se forman. Para verlo con mayor claridad, debemos analizar las reacciones que ocurren durante la valoración y calcular las solubilidades de ambos precipitados.

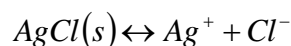
- ❖ Los equilibrios que corresponden a las reacciones de valoración y del indicador, tomando como ejemplo la determinación del ión cloruro son:



- ❖ Las constantes del producto de solubilidad correspondientes son:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,82 \times 10^{-10}$$
$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 2,8 \times 10^{-12}$$

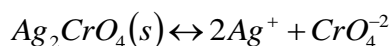
Calculemos la solubilidad molar del $AgCl$, teniendo en cuenta el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



Observando la ecuación, vemos que la concentración de iones plata en la solución es igual a la concentración de iones cloruro, ya que por cada mol de cloruro de plata que se disuelve aparece en el sistema un mol de iones plata y un mol de iones cloruro. Esto es: $[Ag^+] = [Cl^-]$ y si llamamos a esta concentración con la letra s , entonces: $[Ag^+] = [Cl^-] = s$. Reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K_{ps} = s \times s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

La solubilidad del cromato de plata debemos calcularla de la misma manera, teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:



Observando el equilibrio químico, vemos que la concentración de iones plata en la solución es el doble de la concentración de iones cromato, ya que por cada mol de cromato de plata que se disuelve aparecen en el sistema dos moles de iones plata y un mol de iones cromato. Esto es: $[Ag^+] = 2[CrO_4^{2-}]$ y si llamamos a la concentración de cromato con la letra s , entonces:

$$[Ag^+] = 2s \text{ y la } [CrO_4^{2-}] = s$$



Reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K_{PS} = (2s)^2 \times s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}} = 8,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = [CrO_4^{2-}] = [Ag^+] / 2$$

Advertimos que el Ag_2CrO_4 es más soluble que el $AgCl$, de manera que el $AgCl$ precipita en primer término y a continuación se forma el precipitado de Ag_2CrO_4 al valorar con $AgNO_3$.

Idealmente, es deseable que el cromato de plata empiece a precipitar justamente en el punto de equivalencia de la valoración del ión cloruro con nitrato de plata, o sea cuando todo el ión cloruro ha precipitado. Esto ocurre cuando la concentración de cloruro es:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{PS}} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

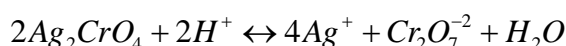
La concentración de ión cromato que ha de estar presente para precipitar como cromato de plata cuando la concentración de plata alcanza el valor de $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, podemos calcularla a partir del producto de solubilidad del cromato de plata:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{PS}}{[Ag^+]^2} = \frac{2,8 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5} \text{ M})^2} = 1,54 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

El cromato de potasio tiene un color amarillo bastante intenso y tiende a ocultar la aparición del precipitado rojo ladrillo del cromato de plata. Por ello, es que en la práctica se aconseja trabajar con soluciones más diluidas de cromato de potasio, como por ejemplo 0,0050M.

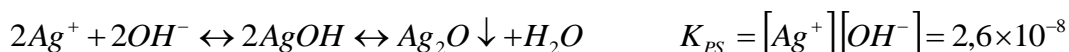
Por otra parte, para que el color del precipitado sea perceptible para el operador, ha de agregarse un ligero exceso de nitrato de plata, con lo cual se sobrepasa el punto de equivalencia. Deberá así precipitarse una cantidad finita de cromato de plata para que pueda visualizarse el punto final. En este caso, es conveniente hacer una corrección por medio de un **ensayo en blanco**. Esta corrección consiste en llevar a cabo una valoración del indicador cromato de potasio en una solución que no contenga el ión haluro, pero sí la misma concentración de indicador que se emplea en el ensayo de la muestra problema. El precipitado de cloruro de plata se simula con una suspensión de $CaCO_3$ (libre de haluros), se valora la mezcla con nitrato de plata y se mide el volumen necesario para producir el mismo color de punto final. Este valor de volumen, restado del volumen total de nitrato de plata usado en la valoración de la muestra, proporciona una corrección del punto final.

La valoración empleando el método de Mohr ha de efectuarse en una solución neutra o débilmente alcalina (pH entre 7 y 10). El límite inferior de pH está impuesto por la siguiente reacción:



El $Ag_2Cr_2O_7$ es mucho más soluble que el Ag_2CrO_4 de modo que el punto final no se alcanza o bien se consumen cantidades muy superiores de solución de $AgNO_3$.

El límite superior de pH está determinado por la insolubilidad del hidróxido u óxido de plata:



El pH debe ajustarse, si el medio es alcalino se acidifica con HNO₃ diluido y luego se agrega CaCO₃; si es ácido puede neutralizarse con CaCO₃ ó NaHCO₃.

Interferencias:

1. Cualquier anión que forme una sal de plata más insoluble que el haluro que se quiere precipitar, pues precipitará antes que éste.
2. Los cationes que forman cromatos insolubles (Ba⁺²).
3. Los iones que formen hidróxidos insolubles (hierro y aluminio) debido al alto valor de pH necesario para llevar a cabo la valoración.
4. Presencia de sustancias reductoras que transforman al ión cromato en cromo(III).
5. La presencia de sustancias que forman complejos con el haluro ó la plata (CN⁻, NH₃).

5- Método de Charpentier-Volhard

Este método, emplea tiocianato de potasio, KSCN, como agente valorante. Esta sustancia no es patrón primario y debe valorarse contra nitrato de plata de concentración conocida.

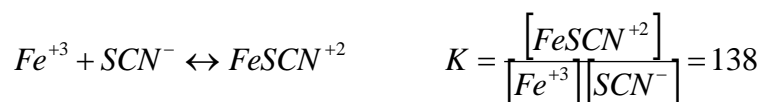
Puede emplearse para la determinación **directa** del ión plata o para la determinación **por retorno** de varios iones que forman sales de plata insolubles.

Por ejemplo, la determinación de cloruros es una práctica habitual en el control bromatológico y también en el análisis de aguas ya que contenidos elevados de dicho ión pueden afectar a algunos cultivos, especialmente a los más sensibles como el caso del tabaco.

Las determinaciones de bromuros en alimentos son de utilidad como control del uso de bromatos. Estos compuestos se utilizaban como mejoradores de harinas en el proceso de panificación para poder aumentar el volumen obtenido. Si bien en la actualidad su uso se encuentra prohibido, se han detectado episodios de intoxicación lo que sugiere que continúa en ciertos casos siendo utilizado en forma clandestina.



El método de Charpentier- Volhard es un ejemplo de valoración volumétrica de precipitación en el cual se utiliza como indicador del punto final una reacción de formación de un complejo coloreado soluble. La misma se basa en el hecho de que el ión férrico forma en medio ácido un complejo color rojo vinoso muy intenso con el tiocianato, según la reacción:





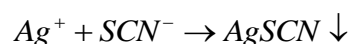
Aunque la constante de equilibrio es 138 y aún cuando este complejo no es particularmente estable, da una coloración visible en solución aún con concentraciones de complejo tan pequeñas como $6,4 \times 10^{-6} M$, dando una gran sensibilidad al método.

Una de las principales ventajas de este método respecto al de Mohr es el medio en el que se efectúa la valoración, medio ácido (ácido nítrico). En esta condición, se eliminan las interferencias de los iones hidrolizables y se evita la precipitación de los aniones que forman sales de plata poco solubles en medio neutro, como el CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} y $C_2O_4^{2-}$.

5.1- Determinación directa de Ag^+ por Charpentier-Volhard

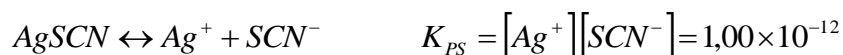
La determinación **directa** de plata supone la valoración de una solución ácida que contiene los iones plata (y una pequeña concentración de ion férrico como indicador) con una solución valorada de tiocianato de potasio (KSCN). El punto final está señalado por la aparición del complejo $FeSCN^{+2}$ de color rojo vinoso, al agregar un ligero exceso de tiocianato de potasio.

La reacción de valoración es:



La constante del producto de solubilidad es $K_{PS} = 1,00 \times 10^{-12}$. Generalmente el indicador se agrega a la solución antes de comenzar la valoración, en forma de una solución ácida de sulfato férrico amónico (alumbre férrico).

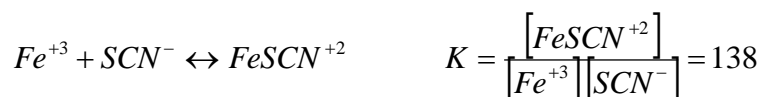
Calculemos entonces cuál debe ser la concentración del indicador para que el complejo se forme después de la precipitación de los iones plata presentes, es decir, debemos calcular la concentración de plata en el punto equivalente:



La concentración del ión plata en el punto equivalente es igual a la concentración del ión tiocianato, esto es $[Ag^+] = [SCN^-]$ y si, como en los casos anteriores, llamamos s a esta concentración, cuando reemplazamos en la constante de equilibrio, obtenemos el valor de la concentración de tiocianato en el punto equivalente:

$$K_{PS} = s \times s \Rightarrow s = \sqrt{1,00 \times 10^{-12}} = 1,00 \times 10^{-6} = [Ag^+] = [SCN^-]$$

La concentración del ion férrico necesaria para que reaccione con esta concentración de tiocianato se calcula de la siguiente manera:



$$[Fe^{+3}] = \frac{[FeSCN^{+2}]}{K \times [SCN^-]} = \frac{6,4 \times 10^{-6} M}{138 \times 1,0 \times 10^{-6} M} = 0,046 M$$

Nota: La concentración de $[FeSCN^-]$ empleada en el cálculo es la mínima a la que puede percibirse el color del complejo.



5.2- Valoración por retorno de haluros por Charpentier-Volhard

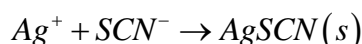
Es una valoración **por retorno**, en la que se agrega a la muestra (que contiene por ejemplo: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , AsO_4^-) un exceso medido de solución valorada de AgNO_3 y el alumbre férrico como indicador. Una cantidad de AgNO_3 estequiométricamente equivalente a la cantidad de analito presente en la muestra, reacciona con éste y precipita. Luego se valora el exceso de AgNO_3 con una solución valorada de KSCN hasta la aparición del complejo color rojo de FeSCN^{+2} .

La secuencia de este procedimiento podría resumirse de la siguiente manera:

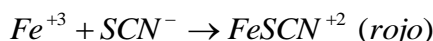
- 1- Agregado de un exceso medido de Ag^+



- 2- Reacción de valoración del exceso de Ag^+



- 3- Detección del punto final: cuando no exista más Ag^+ capaz de reaccionar con el KSCN , el agregado de una gota de KSCN desde la bureta reaccionará con el alumbre férrico formando el complejo de color rojo intenso según la siguiente reacción:

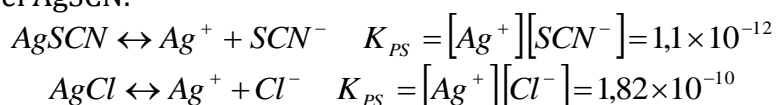


5.3- Condiciones de trabajo

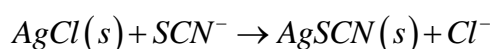
En el método de Charpentier-Volhard se trabaja en medio ácido para evitar la hidrólisis del Fe^{+3} que se usa como indicador. Además, debido a la fuerte tendencia del precipitado de AgSCN a adsorber iones Ag^+ , la solución debe agitarse continuamente para evitar un punto final prematuro.

5.4- Caso particular del análisis de cloruro

En el análisis de Cl^- el color del punto final se desvanece poco a poco, porque el AgCl es más soluble que el AgSCN .



El AgCl se disuelve lentamente y se sustituye por AgSCN , según la reacción:



De esta forma, el SCN^- se consume no sólo por el exceso de iones plata, sino también por la redisolución del precipitado de AgCl ocasionando un gasto de volumen de KSCN



por exceso en la valoración, resultando en el análisis de cloruros un error por defecto (resultados bajos).

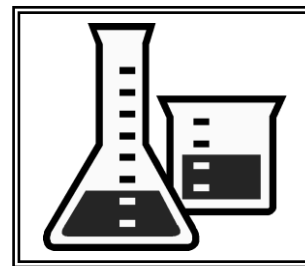
Para evitar este inconveniente se puede recurrir a alguna de las siguientes alternativas:

- a) Filtrar el precipitado de AgCl y valorar el ión plata en el filtrado.
- b) Agitar el precipitado de AgCl con unos mililitros de nitrobenceno, antes de valorar por retorno el exceso de AgNO₃. El nitrobenceno recubre al AgCl y lo protege eficazmente del ataque por SCN⁻.
- c) Coagular el precipitado por calentamiento.

6-Aplicaciones de los métodos

Método	Aplicaciones
Mohr	Cl ⁻ , Br ⁻ y CN ⁻ No es apto para I ⁻ y SCN ⁻
Volhard	sin retirar el precipitado: Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ y AsO ₄ ⁻³ se retira el precipitado: Cl ⁻ , PO ₄ ⁻³ , CN ⁻ , C ₂ O ₄ ⁻² , CO ₃ ⁻² , S ⁻² y CrO ₄ ⁻²

ACTIVIDAD DE LABORATORIO



1- Preparación de 500 mL de una solución aproximadamente 0,1000N de AgNO_3

El AgNO_3 puede obtenerse con alta pureza, tiene un peso equivalente elevado (169,89) y es fácilmente soluble en agua. Pero, tanto la droga sólida como sus soluciones acuosas deben protegerse del polvo, la materia orgánica y la luz del sol, ya que estos agentes producen plata metálica (Ag°) por reducción química y por descomposición fotoquímica, respectivamente. Consecuentemente, el AgNO_3 no es patrón primario.

Procedimiento:

Se pesa el AgNO_3 (previamente secado en estufa a 105°C por 24 horas) en una balanza analítica usando un pesa-sustancias limpio y seco. Se introduce un embudo de vástago largo en un matraz volumétrico limpio de 500,00 mL, de modo que el extremo del vástago quede a unos centímetros por debajo de la marca de calibrado. Inclinado y haciendo girar el pesa-sustancias, se transfiere cuidadosamente el AgNO_3 al embudo. Se enjuaga con agua destilada con la ayuda de una piseta y se agrega agua destilada al matraz (por ejemplo 200 mL) para disolver la sal. Con una pipeta se agrega cuidadosamente agua destilada hasta que el menisco del líquido llegue a la marca de calibrado. Se tapa el matraz y se mezcla bien la solución agitando repetidas veces. Se transfiere la solución recién preparada a un frasco color caramelo limpio y seco (si no es posible debe enjuagarse con agua destilada varias veces y con la solución de AgNO_3). El frasco debe guardarse en un lugar protegido de la luz solar.

Cálculo de la masa de AgNO_3

$$\text{PM AgNO}_3 = 169,89$$

$$1000,00\text{ml} \rightarrow 0,1000\text{eq}$$

$$500,00\text{ml} \rightarrow x = \frac{0,1000\text{eq} \times 500,00\text{ml}}{1000\text{ml}} = 0,0500\text{eq}$$

$$1,0000\text{eq AgNO}_3 \rightarrow 169,89\text{g}$$

$$0,0500\text{eq} \rightarrow x = \frac{169,89\text{g} \times 0,0500\text{eq}}{1\text{eq}} = 8,4945\text{g}$$

2- Valoración de la solución de AgNO_3

Medir con una pipeta aforada 10,00 mL de la solución patrón de NaCl. Nunca colocar la pipeta en el frasco de una solución patrón o ya normalizada, es conveniente colocar un volumen de la misma en un vaso de precipitado y proceder a tomar la alícuota. Transferir la alícuota a un Erlenmeyer de 250 mL, diluir con aproximadamente 90 mL de agua destilada y agregar 10 gotas de indicador K_2CrO_4 . Colocar la solución de AgNO_3 en la bureta, verter gota a gota y agitando hasta la primera tonalidad rojiza persistente con



agitación (la solución quedará de un color anaranjado). Anotar el volumen gastado de AgNO_3 .

Ensayo en blanco: colocar en un erlenmeyer 90 mL de agua destilada, 10 gotas del indicador K_2CrO_4 y una pequeña cantidad de CaCO_3 (para simular el precipitado de AgCl). Valorar con la solución de AgNO_3 desde bureta hasta aparición de la primera tonalidad rojiza persistente con agitación. Anotar el volumen gastado en el ensayo en blanco (V_B).

Fórmula de cálculo

$$(N \times V)_{\text{NaCl}} = [(V - V_B) \times N]_{\text{AgNO}_3} \Rightarrow N_{\text{AgNO}_3} [\text{meq/ml}] = \frac{(N \text{ meq/ml} \times V \text{ ml})_{\text{NaCl}}}{(V - V_B)_{\text{AgNO}_3} \text{ ml}}$$

3- Preparación de 500 mL de una solución 0,1000 N de KSCN

Procedimiento:

Se pesa el KSCN en balanza granataria usando un pesa-sustancias. Se introduce un embudo de vástago largo en un matraz volumétrico limpio de 500 mL, de modo que el extremo del vástago quede a unos centímetros por debajo de la marca de calibrado. Inclinado y haciendo girar el pesa-sustancias, se transfiere cuidadosamente el KSCN al embudo. Se enjuaga con agua destilada con la ayuda de una piseta y se agrega agua destilada al matraz (por ejemplo 200 mL) para disolver la sal. Con una pipeta se agrega cuidadosamente agua destilada hasta que el menisco del líquido llegue a la marca de calibrado. Se tapa el matraz y se mezcla bien la solución agitando repetidas veces. Se transfiere la solución recién preparada a un frasco limpio y seco, o debe enjuagarse el frasco disponible con agua destilada varias veces y luego con la solución de KSCN.

Cálculo de la masa de KSCN

PM KSCN = 97

$$1000,00 \text{ ml} \rightarrow 0,1000 \text{ eq}$$

$$500,00 \text{ ml} \rightarrow x = \frac{0,1000 \text{ eq} \times 500,00 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,0500 \text{ eq}$$

$$1,0000 \text{ eq KSCN} \rightarrow 97,0000 \text{ g}$$

$$0,0500 \text{ eq} \rightarrow x = \frac{97,0000 \text{ g} \times 0,0500 \text{ eq}}{1,0000 \text{ eq}} = 4,8500 \text{ g}$$

4- Valoración de una solución 0,1000 N de KSCN

Procedimiento: Medir con pipeta aforada una alícuota de 10,00 mL de AgNO_3 de normalidad conocida. Transferirla a un Erlenmeyer de 250 mL. Diluir con 100 mL de agua destilada, adicionar 5 mL de HNO_3 5N y luego 2 mL de la solución del indicador, alumbre férrico. Valorar la solución de KSCN desde bureta hasta que la aparición del



color rojo del complejo $[\text{FeSCN}]^{+2}$ sea persistente por 30 segundos bajo agitación vigorosa.

Fórmula de cálculo

$$N_{\text{KSCN}}(\text{meq/ml}) = \frac{V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml}) \times N_{\text{AgNO}_3}(\text{meq/ml})}{V_{\text{KSCN}}(\text{ml})}$$

5- Determinación de cloruros en una muestra de agua por el método de Mohr

Técnica: Medir en un matraz aforado una alícuota de 100,00 mL de la muestra de agua, transferirla a un erlenmeyer de 300 mL. Agregar 10 gotas del indicador K_2CrO_4 1 M y valorar con solución de AgNO_3 de normalidad conocida hasta viraje del indicador.

Ensayo en blanco: colocar en un erlenmeyer 100,00 mL de agua destilada más 10 gotas del indicador K_2CrO_4 y una pequeña cantidad de CaCO_3 (para simular el precipitado de AgCl) y valorar con la solución de AgNO_3 desde bureta hasta aparición de primera tonalidad rojiza persistente con agitación. Anotar el volumen gastado en el ensayo en blanco.

Fórmula de Cálculo:

$$\text{Cl}^-(\text{mg/ml o ppm}) = V_{\text{C AgNO}_3}(\text{ml}) \times N_{\text{AgNO}_3}(\text{meq/ml}) \times \text{Peso de mEq}_{\text{Cl}}(\text{mg/meq}) \times \frac{1000(\text{ml/L})}{A(\text{ml})}$$

$V_{\text{C AgNO}_3}$ = volumen corregido por ensayo en blanco = $V - V_B$

A = alícuota

Peso de mEq Cl = $35,45/1000 = 0,03545\text{g/meq} = 35,45\text{mg/meq}$

6- Determinación de bromuros por el método de Charpentier Volhard

Técnica: Medir con pipeta aforada 10,00 mL de muestra, transferir a un erlenmeyer de 300 mL. Agregar 5 mL de HNO_3 y 10,00 mL de solución de AgNO_3 0,1000 N. Valorar con solución de KSCN de normalidad conocida aparición de color rojo del FeSCN^{+2} .

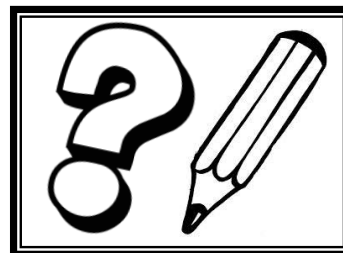
Fórmula de Cálculo:

$$\text{KBr}(\% \text{ m/v}) = \left((V(\text{ml}) \times N(\text{meq/ml}))_{\text{AgNO}_3} - (V(\text{ml}) \times N(\text{meq/ml}))_{\text{NH}_4\text{SCN}} \right) \times \text{PmeqKBr}(\text{g/meq}) \times \frac{100}{A(\text{ml})}$$

P meq KBr = $119,00/1000 = 0,1190 \text{ g/meq}$

A = Alícuota

Cuestionario y problemas



1. ¿Cuáles son los requerimientos de una reacción química para que pueda servir de base a una valoración por precipitación?
2. Escribir las ecuaciones químicas correspondientes a la normalización de la solución de AgNO_3 según el método de Mohr, indicando el patrón primario e indicador empleado.
3. Dar el fundamento y escribir las ecuaciones químicas del método de Charpentier-Volhard para la determinación de haluros.
4. Indicar las ventajas que presenta el método de Charpentier-Volhard con respecto al método de Mohr.
5. Mencione los indicadores empleados en los métodos de Mohr y Charpentier-Volhard. Interprete con ecuaciones químicas el mecanismo de funcionamiento de los mismos.
6. ¿Por qué es necesario efectuar un ensayo en blanco en la determinación de cloruros por el método de Mohr?
7. Calcular la masa de AgNO_3 ($\text{PM} = 169,87$) necesaria para preparar 500,00 mL de solución 0,1200 N. (Rta. 10,1922 g)
8. Calcular la normalidad de una solución de AgNO_3 de la que se consumieron 19,50 mL para precipitar cuantitativamente 2,00 meq de NaCl. (Rta. 0,1026 N)
9. Calcular la concentración de cloruro en agua, expresada en mg/l, si para 100,00 mL de agua se gastaron 17,00 mL de AgNO_3 0,0500 N y 0,5 mL en el ensayo en blanco. (Rta. 292,88 mg/l)
10. Calcular la normalidad de una solución de KSCN de la que se consumieron 19,00 mL para 20,00 mL de AgNO_3 0,1110 N. (Rta. 0,1168 N)

BIBLIOGRAFIA

1. Rubinson, J.; Rubinson, K.: Química Analítica Contemporánea, Prentice-Hall Hispanoamericana 2000
2. Harris, D.C. "Análisis Químico cuantitativo", Iberoamericana, 1992
3. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Química Analítica", McGraw-Hill, México, 1995
4. Skoog, D.A., West, D.M. y Holler, F.J., "Fundamentos de Química Analítica", Reverté, 1996.
5. Day JR, R.A y Underwood, A.L., "Química Analítica Cuantitativa" 5ta edición, Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México, 1989.