GC-F-004v.08

ANÁLISIS DE MUESTRAS QUÍMICAS – VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN

@SENAComunica
www.sena.edu.co

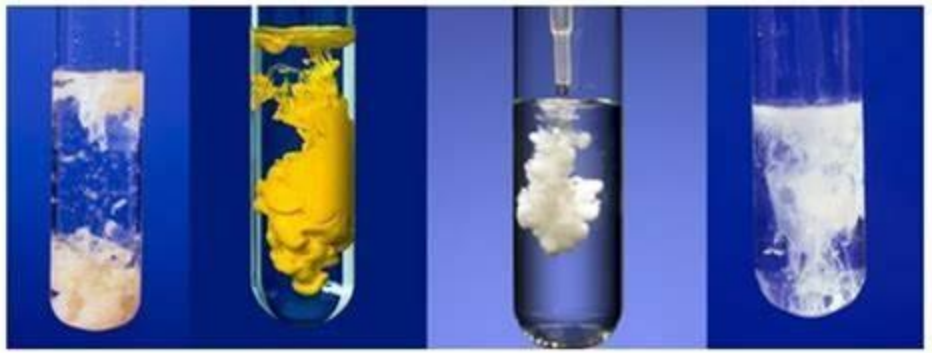
Ins. Ángela Delgado

VOLUMETRÍAS DE PRECIPITACIÓN

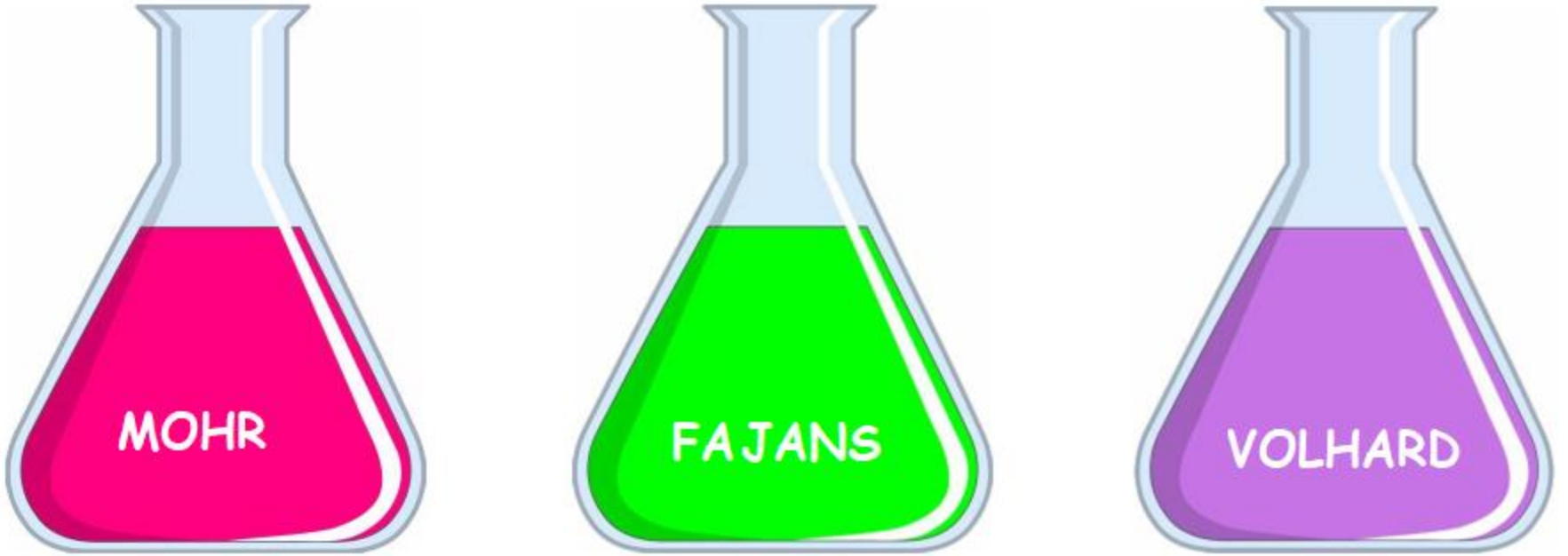
Las valoraciones de precipitación se basan en reacciones volumétricas que producen compuestos iónicos de muy baja solubilidad (sal poco soluble que se precipita en el punto de equivalencia)

Pocas reacciones de precipitación cumplen los requisitos necesarios para su utilización en análisis volumétrico, por esta razón son muy limitadas:

- No son suficientemente cuantitativas.
- Son muy lentas
- No se dispone de un indicador adecuado.
- No proporcionan un producto de composición bien definida (debido a la adsorción y contaminación del precipitado)



TÉCNICAS DE PRECIPITACIÓN



Método de Mohr

Se emplea para determinar cloruros empleando nitrato de plata (Ag^+).

Se añade CrO_4^{-2} que en el punto final produce un precipitado rojo de Ag_2CrO_4.

Se trabaja a temperatura ambiente. A mayor temperatura mayor solubilidad del Ag_2CrO_4.





Se trabaja entre pH 7 y 10

pH › 10 La Ag^+ precipita como AgOH antes que como Ag_2CrO_4

pH ‹ 6 Ag_2CrO_4 se solubiliza al protonarse los iones CrO_4^{-2}

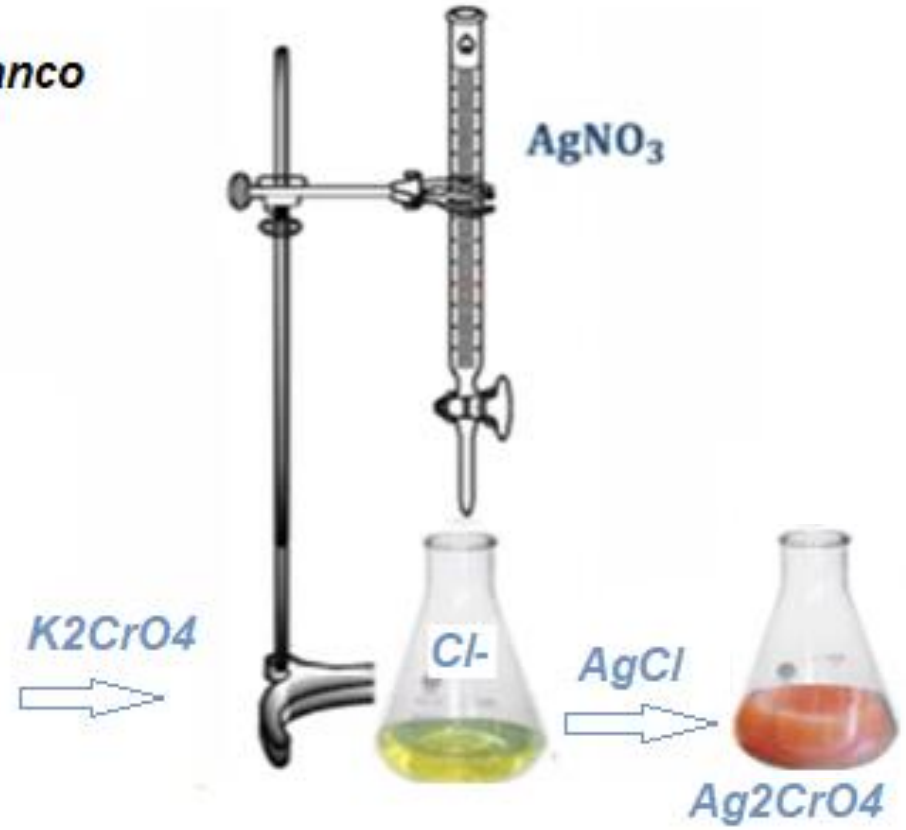
Método de Mohr

$$AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$$ pp blanco

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons (AgCl)_{(ac)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4$$

amarillo — rojo ladrillo



Cuando la plata termina de reaccionar con los cloruros comienza a reaccionar con el cromato.

Kps ($AgCl$) = 1,8 x 10^{-10}

Kps (Ag_2CrO_4) = 1,2 x 10^{-12}

El exceso de Ag+ en el punto final se corrige con la valoración de un blanco (sin cloruros)

EJERCICIO

1. Una muestra de 50ml de agua industrial consume 4ml de AgNO3 0,01N hasta viraje de color amarillo a rojo ladrillo del indicador K2CrO4. Calcular las ppm de Cloruro.

$NaCl + AgNO3 \rightarrow AgCl(s) + NaNO3$
$2AgNO3 + K_2\ CrO4 \rightarrow Ag_2CrO4\ (s) + 2KNO3$

2. En una muestra de 10 mL de leche se emplean 3mL de AgNO3 0,15 M utilizando como indicador K_2CrO4. En la titulación del blanco se gastó 0,2 mL del valorante. Calcule el % de cloruros en la leche.

3. Se agrega una cantidad en exceso de una solución de nitrato de plata de 0.0500 M a 50.00 mL de una solución que contiene una concentración desconocida de iones de cloruro. Se agrega una cierta cantidad de cromato de potasio y se usa como indicador. El punto final de la titulación está marcado por la formación de iones de cromato de plata según la reacción:

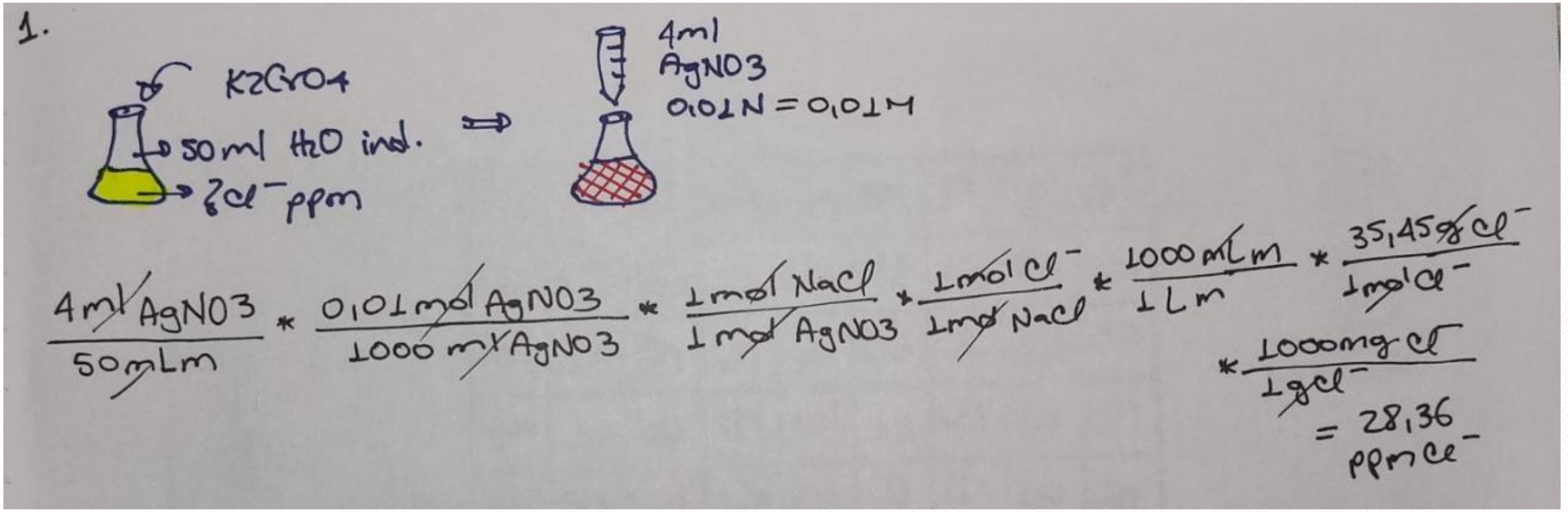
$2Ag^{+}\ (ac) + Cr_2O4^{-2}\ (ac) \rightarrow Ag_2CrO_4\ (s)$

El volumen promedio gastado en la titulación después de 5 repeticiones fue de 18,50 mL. Calcular la concentración de cloruro, expresada en M.

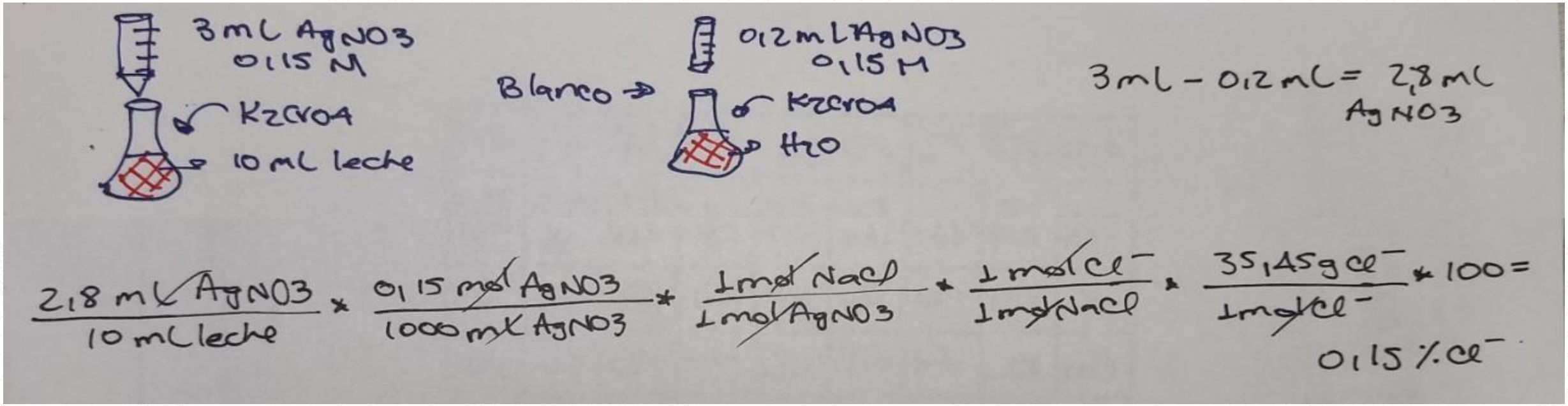
1. Una muestra de 50ml de agua industrial consume 4ml de $AgNO_3$ 0,01N hasta viraje de color amarillo a rojo ladrillo del indicador K_2CrO_4. Calcular las ppm de Cloruro.

$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3$

$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2KNO_3$



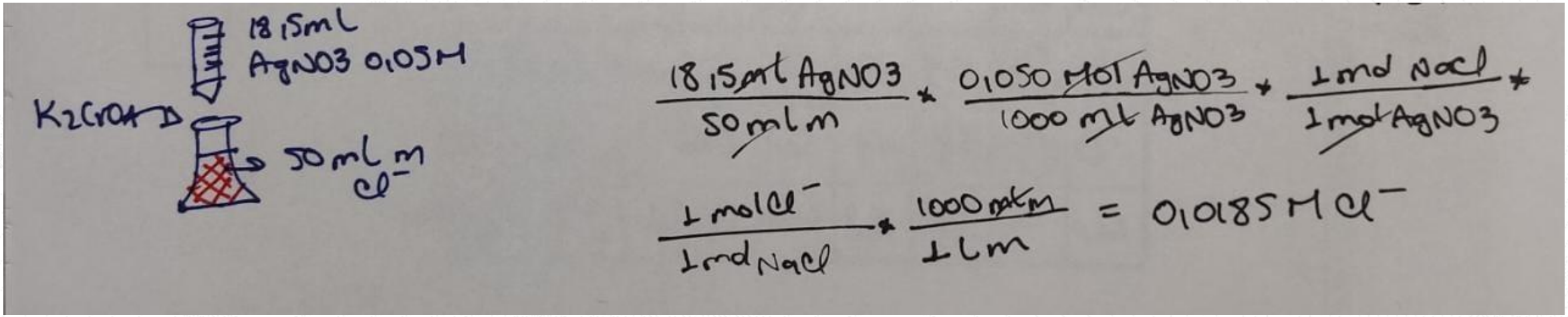
2. En una muestra de 10 mL de leche se emplean 3mL de $AgNO_3$ 0,15 M utilizando como indicador K_2CrO_4. En la titulación del blanco se gastó 0,2 mL del valorante. Calcule el % de cloruros en la leche.



3. Se agrega una cantidad en exceso de una solución de nitrato de plata de 0.0500 M a 50.00 mL de una solución que contiene una concentración desconocida de iones de cloruro. Se agrega una cierta cantidad de cromato de potasio y se usa como indicador. El punto final de la titulación está marcado por la formación de iones de cromato de plata según la reacción:

$2Ag^{+}(ac) + Cr_2O4^{-2}(ac) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$

El volumen promedio gastado en la titulación después de 5 repeticiones fue de 18,50 mL. Calcular la concentración de cloruro, expresada en M.

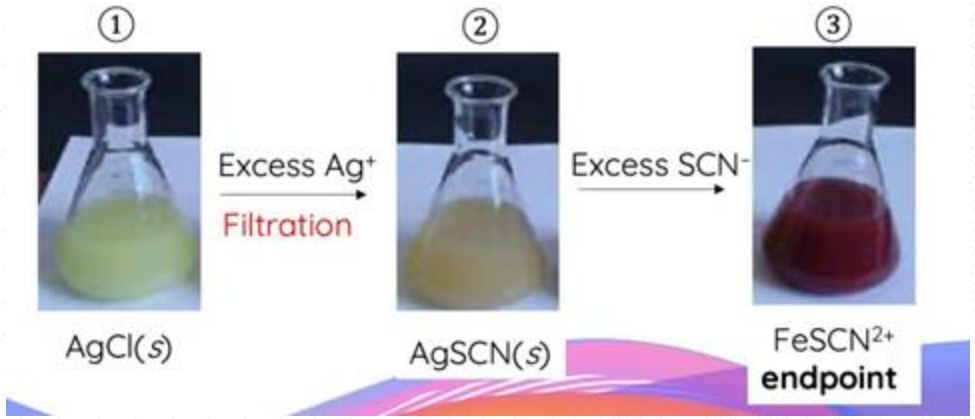


$$\frac{18{,}5\,mL\,AgNO_3}{50\,mL\,m} * \frac{0{,}050\,mol\,AgNO_3}{1000\,mL\,AgNO_3} * \frac{1\,mol\,NaCl}{1\,mol\,AgNO_3} * \frac{1\,mol\,Cl^-}{1\,mol\,NaCl} * \frac{1000\,mL\,m}{1\,L\,m} = 0{,}0185\,M\,Cl^-$$

Método de Volhard

Este método aplica una valoración directa para el ion plata, a partir de una disolución valorada de tiocianato, en la que se usa como indicador el ion férrico, e indirecta, por retroceso, para determinar cloruros, haluros y otros aniones que se precipiten con plata, agregando un exceso de solución de ion plata, valorando por retroceso con tiocianato y usando como indicador el ion férrico. En ambos casos, se genera un compuesto de coloreado intenso.

La valoración debe efectuarse en medio suficientemente ácido para evitar la hidrólisis del ion férrico, Fe^{3+} que pueden enmascarar la primera aparición del color rojo esperado.

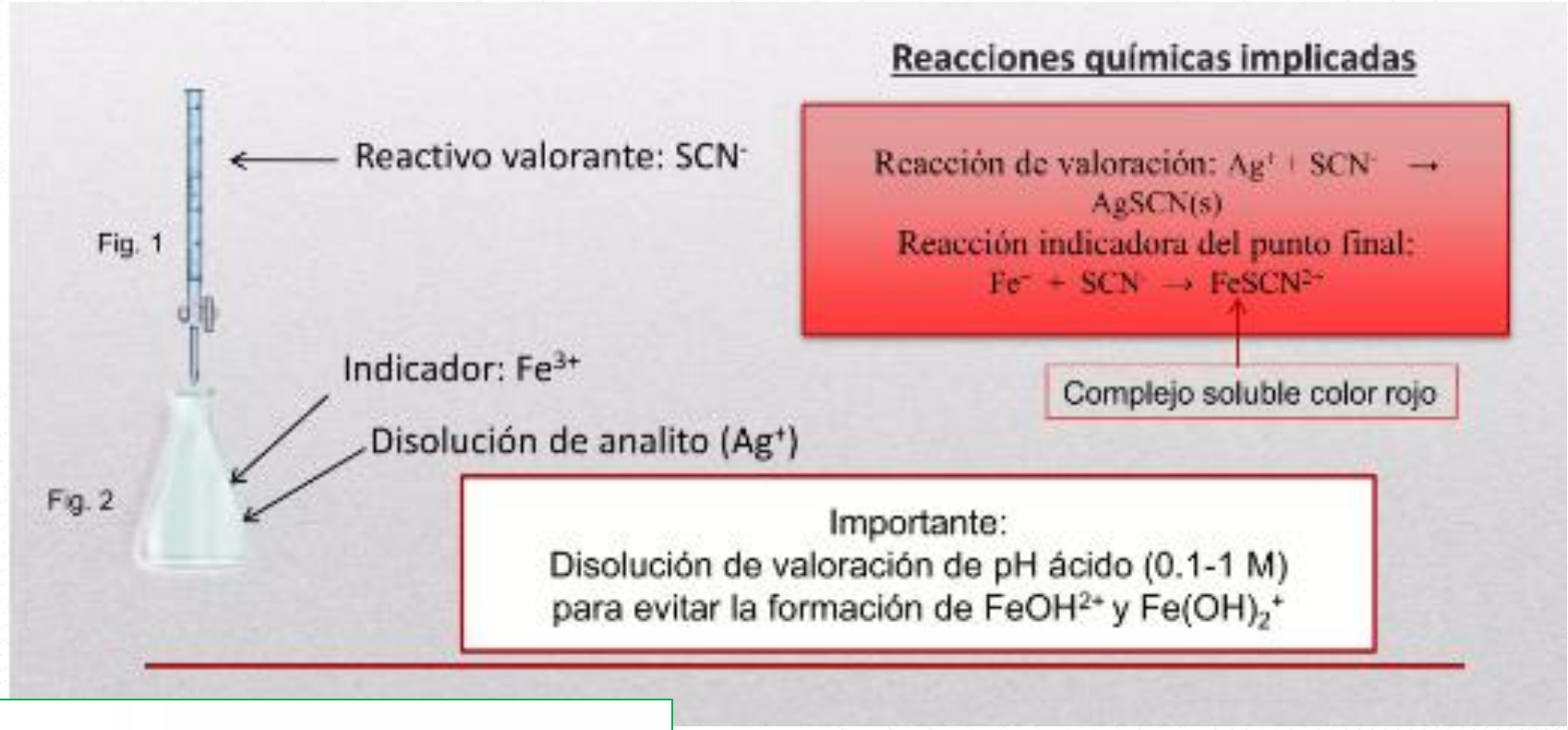


① $Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \rightarrow AgCl(s)$

② $Ag^{+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightarrow AgSCN(s)$

③ $Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \rightarrow FeSCN^{2+}(aq)$

Método Directo



Consiste en la valoración de sales de plata con tiocianatos usando una sal de Fe^{+3} como indicador. La adición de la disolución de tiocianato produce en primer lugar la precipitación de AgSCN, y cuando ha precipitado toda la plata, el primer exceso de tiocianato produce una coloración rojiza debido a la formación de tiocianato de hierro.

Precipitación: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\ (s)$

Valoración: Ag^+ (exceso) + $SCN^- \rightarrow AgSCN$

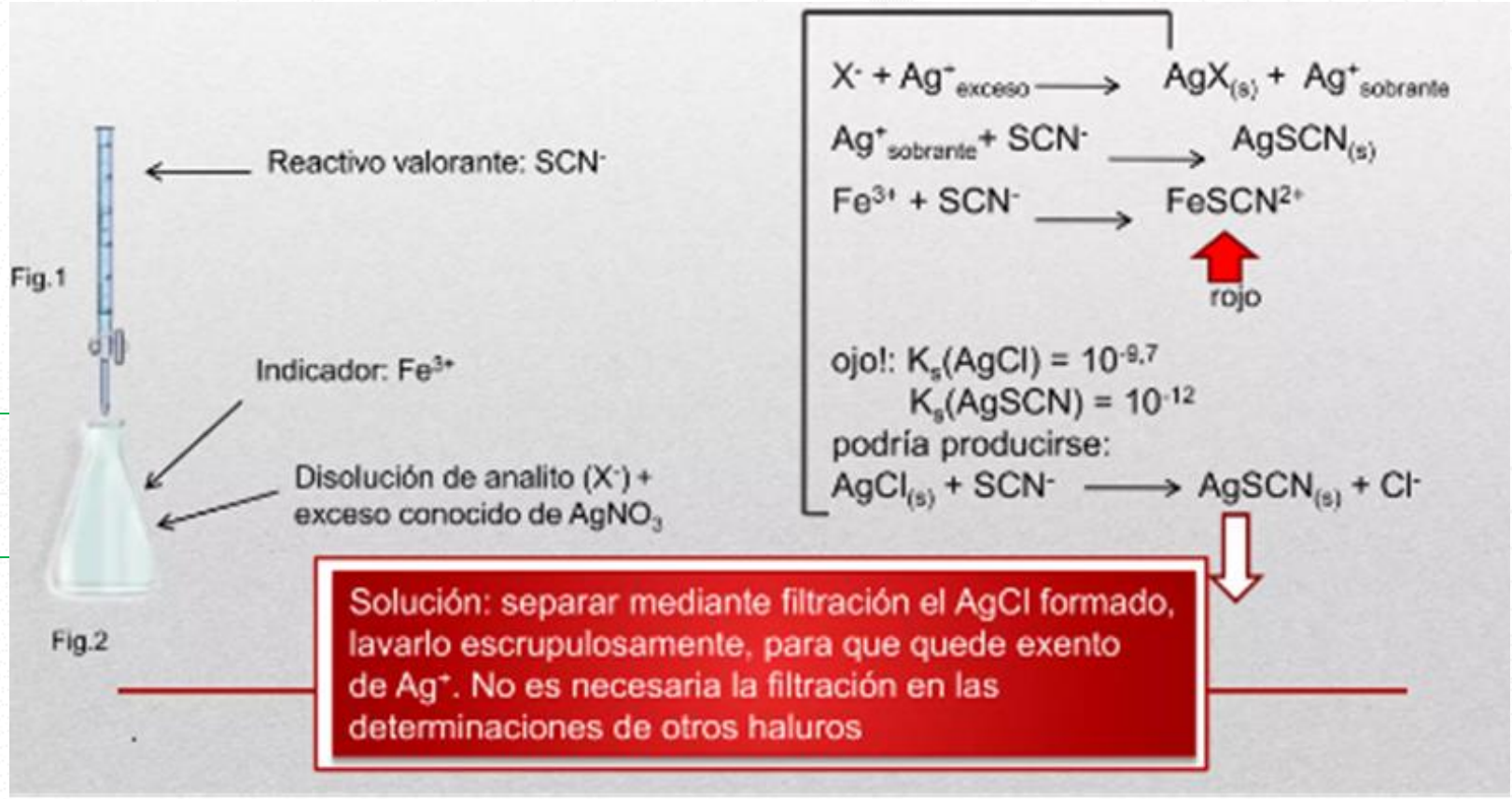
Punto final: $Fe^{+3} + SCN^- \rightarrow FeSCN^{+2}$ (complejo rojo)

Método Indirecto

3. Como se conoce la cantidad de SCN empleada para valorar el exceso de plata que no reaccionó con cloruro, por diferencia se puede conocer la cantidad de Ag consumida por el Cl.

1. Se precipita el Cl- con una cantidad perfectamente conocida en exceso de una disolución estándar de AgNO3.

2. El precipitado de AgCl(s) formado se aísla por filtración, y el exceso de Ag (líquido filtrado) se valora con KSCN en presencia de Fe" como indicador.



Los iones Br y I. cuyas sales de plata son menos solubles que el AgSCN, pueden valorarse sin necesidad de aislar el precipitado de haluro de plata. En la valoración de I-, no se añade el indicador férrico hasta estar cerca del punto de equivalencia, pues el I- puede ser oxidado a I2 por el ion férrico.

EJERCICIO

7-Se puede cuantificar el fósforo de una muestra agregando cantidad necesaria para precipitar todo el fósforo como fosfato de plata (Ag_3PO_4) y luego determinar el exceso de Ag^+ en el líquido filtrado por valoración con sulfocianuro de potasio (KSCN). Se pesó 0,418 g de fertilizante NPK desconocido y se añadió 25,00 mL de solución de $AgNO_3$ 0,164M para formar el precipitado, según la ecuación

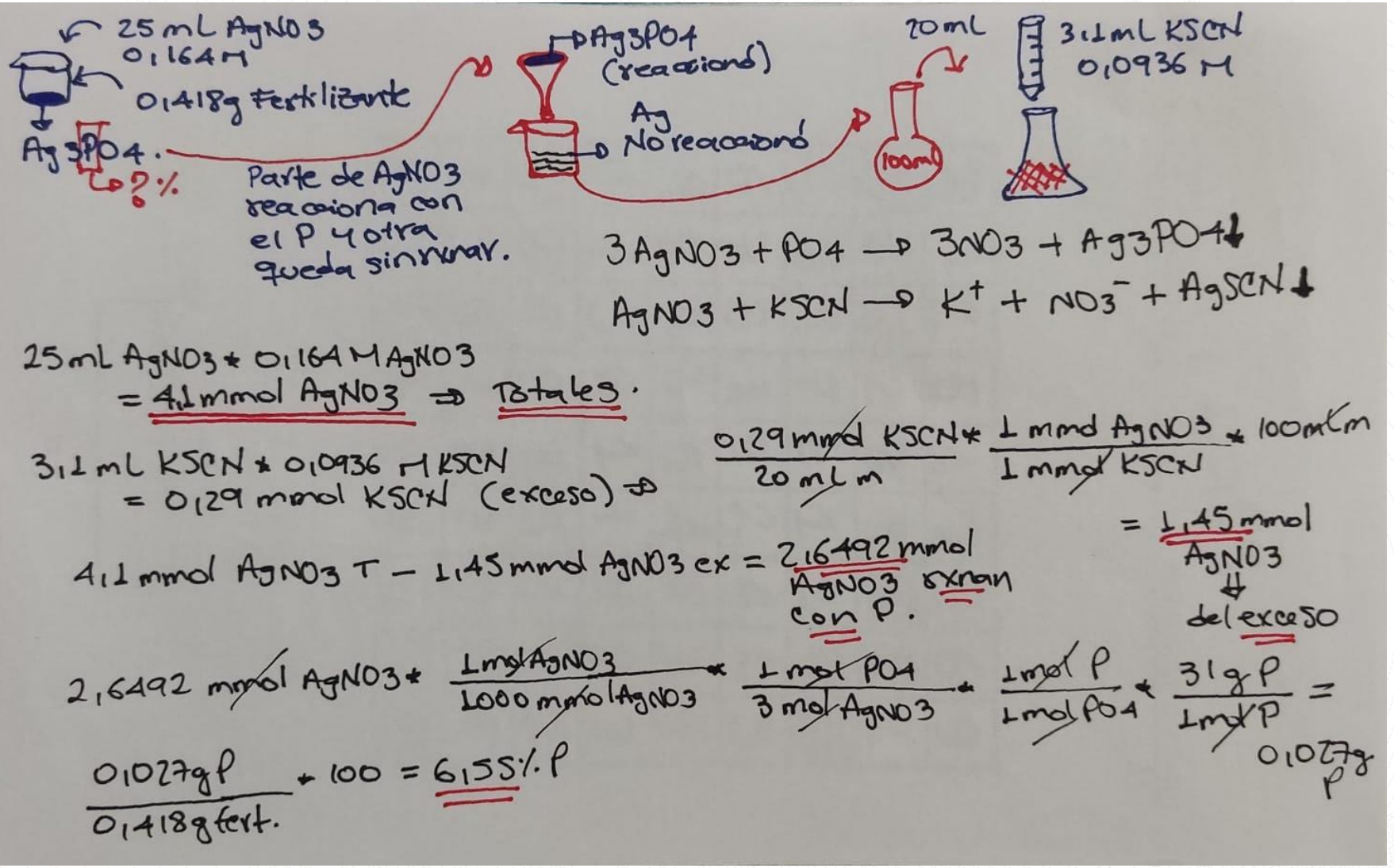
$$3\ Ag^+ + HPO_4^{=} \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + H^+$$

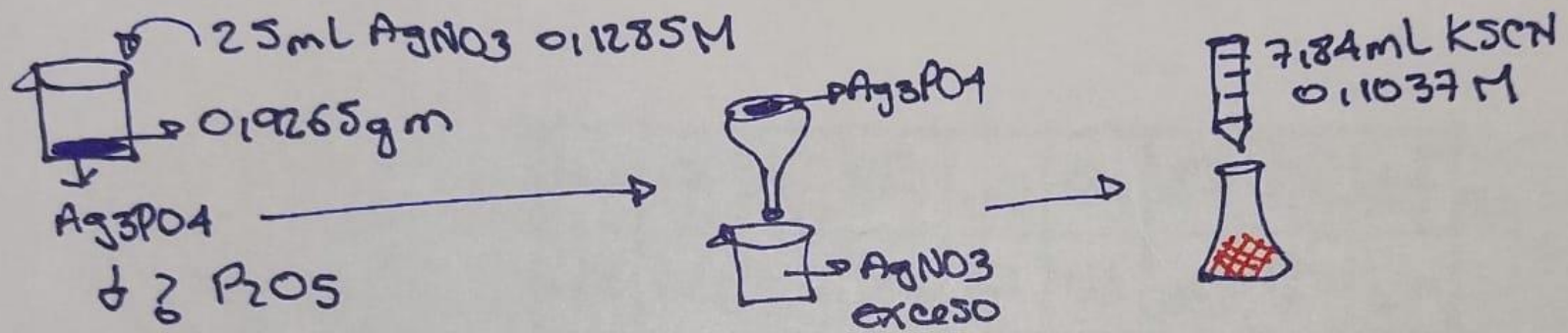
Una vez separado por filtración el precipitado, el filtrado se diluyó a 100 mL. En una alícuota de 20 mL de filtrado diluido se valoró el exceso de $AgNO_3$ que consumió 3,1mL de KSCN 0,0936 M.

a) Escribe la ecuación química de valoración

b) Determina el contenido en fósforo del fertilizante en grado de P

Ejercicio 4. Para determinar el contenido en fósforo se tratan adecuadamente 0.9265 g de muestra y el fosfato formado se precipita añadiendo 25 mL de $AgNO_3$ 0.1285 M. Tras filtrar y lavar el precipitado, las aguas madres consumen 7.84 mL de KSCN 0.1037 M. Calcular el contenido de fósforo expresándolo como P_2O_5.


25 mL AgNO3
0,164 M
0,418 g fertilizante
Ag3PO4.
?%
Parte de AgNO3 reacciona con el P y otra queda sin reaccionar.
Ag3PO4 (reacciono)
Ag No reaccionó
20 mL
100 mL
3,1 mL KSCN
0,0936 M
3 AgNO3 + PO4 → 3NO3 + Ag3PO4↓
AgNO3 + KSCN → K+ + NO3− + AgSCN↓
25 mL AgNO3 * 0,164 M AgNO3
= 4,1 mmol AgNO3 ⇒ Totales.
3,1 mL KSCN * 0,0936 M KSCN
= 0,29 mmol KSCN (exceso) ⇒
0,29 mmol KSCN / 20 mL m * 1 mmol AgNO3 / 1 mmol KSCN * 100 mL m
= 1,45 mmol AgNO3 ⇓ del exceso
4,1 mmol AgNO3 T − 1,45 mmol AgNO3 ex = 2,6492 mmol AgNO3 exran con P.
2,6492 mmol AgNO3 * 1 mol AgNO3 / 1000 mmol AgNO3 * 1 mol PO4 / 3 mol AgNO3 * 1 mol P / 1 mol PO4 * 31 g P / 1 mol P =
0,0274 g P
0,0274 g P / 0,418 g fert. * 100 = 6,55% P



25 mL * 0,1285 M = 3,2125 mmol $AgNO_3$ Totales

7,84 mL * 0,1037 M = 0,813 mmol KSCN (exceso)

$$0{,}813 \text{ mmol KSCN} * \frac{1 \text{ mmol } AgNO_3}{1 \text{ mmol KSCN}} = 0{,}813 \text{ mmol } AgNO_3 \text{ (exceso)}$$

3,2125 − 0,813 = 2,399 mmol $AgNO_3$ rxnan P.

$$2{,}399 \text{ mmol } AgNO_3 * \frac{1 \text{ mmol } PO_4}{3 \text{ mmol } AgNO_3} * \frac{1 \text{ mol } PO_4}{1000 \text{ mmol } PO_4} * \frac{1 \text{ mol P}}{1 \text{ mol } PO_4} * \frac{1 \text{ mol } P_2O_5}{2 \text{ mol P}} *$$

$$\frac{141{,}94 \text{ g } P_2O_5}{1 \text{ mol } P_2O_5} = 0{,}0568 \text{ g } P_2O_5$$

$$\frac{0{,}0568 \text{ g } P_2O_5}{0{,}1926 5 \text{ gm}} * 100 = 6{,}13\% \ P_2O_5$$

Método de Fajans

Titulación de precipitación donde se identifica el punto final mediante un indicador que cambia de color basado en el principio de adsorción.



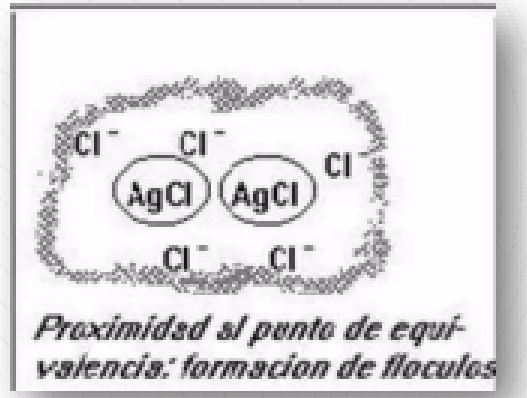
- ✓ Un indicador de adsorción, es un compuesto orgánico que se adsorbe o desorbe de la superficie del sólido en una valoración de precipitación.
- ✓ La adsorción o desorción ocurre cerca del punto de equivalencia y produce no solo un cambio de color sino también la transferencia de color desde la disolución al sólido o viceversa.
- ✓ Las valoraciones que involucran indicadores de adsorción son rápidas, exactas y confiables, pero su aplicación se limita a unas cuantas valoraciones de precipitación en las que se forman precipitados coloidales rápidamente
- ✓ **Aniónicos:** fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina y eritrosina
  Catiónicos: rodamina 6G, rodamina B y fenosafranina.

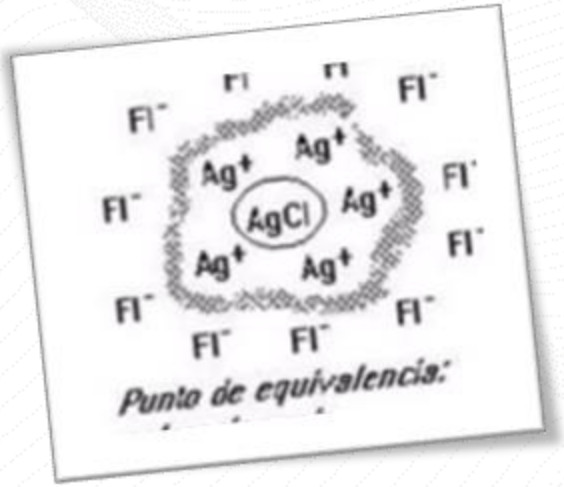
INDICADORES DE ADSORCIÓN: Para entender cómo funcionan estos indicadores, debemos tener presente la carga eléctrica que poseen los precipitados:



1. Antes del punto de equivalencia: Existe un **exceso de Cl^-** en la disolución. El precipitado de AgCl está rodeado de cloruros. Entonces se adsorben iones metálicos (Na^+) formando un **coloide.**

2. Cerca del punto de equivalencia: Se forman **flóculos** y disminuye notablemente la concentración de iones cloruro.

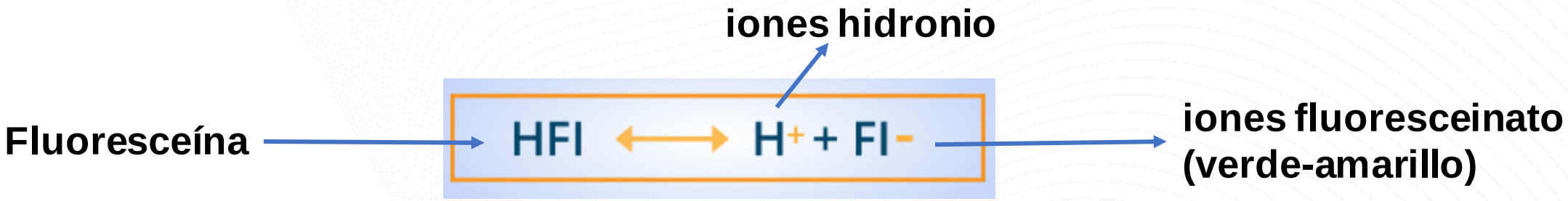




3. En el punto de equivalencia:
Se da el cambio brusco de carga negativa a positiva.

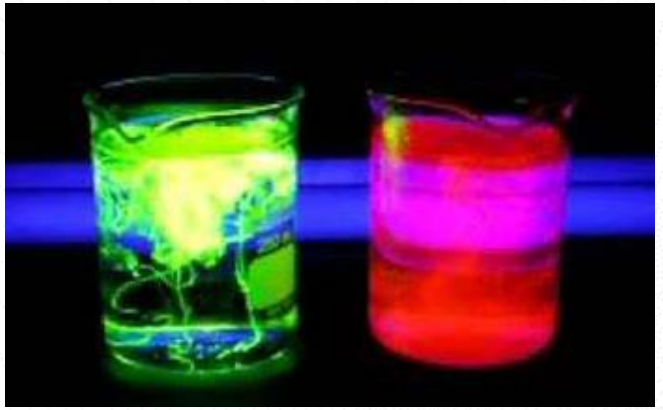
4. Después del punto de equivalencia: Existe un **exceso de Ag+** en la disolución. Al adsorberse Ag+ sobre la superficie del AgCl se crea una carga positiva sobre el precipitado y el indicador estará como contraión provocando un cambio de color.

FLUORESCEÍNA: Es un indicador de adsorción típico muy útil en la valoración de anión cloruro con catión plata.



- Los aniones fluoresceinato son repelidos de la superficie por repulsiones electrostáticas y proporcionan color amarillo-verdoso a la disolución.

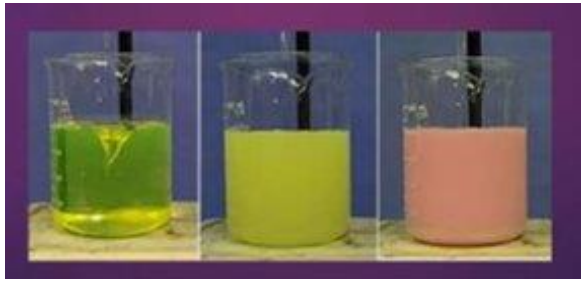
- Tras el punto de equivalencia, los aniones fluoresceinato son atraídos hacia la capa con carga positiva formando fluoresceinato de plata en la capa superficial de la disolución que rodea al sólido la cual presenta una coloración rojiza.



EJERCICIO

Una valoración de Fajans de una muestra de 0,7908 g requirió 45,32 mL de $AgNO_3$ 0,1046 M. Exprese los resultados de este análisis en términos del porcentaje de: a) Cl^-. b) $BaCl_2.H_2O$. c) $ZnCl_2.2NH_4Cl$

$$45{,}32\ mL\ AgNO_3 * \frac{0{,}1046\ mol\ AgNO_3}{1000\ mL\ AgNO_3} * \frac{1\ mol\ NaCl}{1\ mol\ AgNO_3} * \frac{1\ mol\ Cl^-}{1\ mol\ NaCl} * = 4{,}740 \times 10^{-3}\ mol\ Cl^-$$



$$\frac{4{,}740 \times 10^{-3}\ mol\ Cl^-}{0{,}7908\ g\ m} * \frac{35{,}45\ g\ Cl^-}{1\ mol\ Cl^-} * 100 = 21{,}25\%\ Cl^-$$

$$\frac{4{,}740 \times 10^{-3}\ mol\ Cl^-}{0{,}7908\ g\ m} * \frac{1\ mol\ BaCl_2.H_2O}{2\ mol\ Cl^-} * \frac{226{,}23\ g\ BaCl_2.H_2O}{1\ mol\ BaCl_2.H_2O} * 100 = 67{,}80\ \%\ BaCl_2.H_2O$$

$$\frac{4{,}740 \times 10^{-3}\ mol\ Cl^-}{0{,}7908\ g\ m} * \frac{1\ mol\ ZnCl_2.2NH_4Cl}{4\ mol\ Cl^-} * \frac{243{,}3\ g\ ZnCl_2.2NH_4Cl}{1\ mol\ ZnCl_2.2NH_4Cl} * 100 = 36{,}46\ \%\ BaCl_2.H_2O$$

MÉTODO	COLORACIÓN	VENTAJAS	DESVENTAJAS
MOHR (Directo)		Simple	Solo para soluciones alcalinas No apto para yoduro Requiere un blanco
VOLHARD (Directo o Indirecto)		Capacidad para análisis directo de Ag e indirecto de haluros Cambio de color muy claro	Debe ser con solución de ácido nítrico 1M Algunos problemas con aniones específicos
FAJANS (Directo)		Capacidad para diferentes rangos de pH y selectividad con diferentes indicadores	Dificultad con soluciones diluidas No debe tener un nivel alto de iones

G R A C I A S

Línea de atención al ciudadano: 01 8000 910270
Línea de atención al empresario: 01 8000 910682

@SENAComunica

www.sena.edu.co